

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 100 49 257 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 30 B 33/00

H 01 L 21/316

- (21) Aktenzeichen: 100 49 257.6
(22) Anmeldetag: 5. 10. 2000
(23) Offenlegungstag: 26. 4. 2001

(30) Unionspriorität:

99-43056	06. 10. 1999	KR
99-50902	16. 11. 1999	KR
00-14824	23. 03. 2000	KR
00-53415	08. 09. 2000	KR

(72) Erfinder:

Kim, Yeong-kwan, Sungnam, KR; Park,
Young-wook, Anyang, KR; Lim, Jae-soon, Seoul,
KR; Choi, Sung-je, Seoul, KR; Lee, Sang-in, Suwon,
KR

(71) Anmelder:

Samsung Electronics Co., Ltd., Suwon, Kyonggi, KR

(74) Vertreter:

Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70173 Stuttgart

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Dünnpfilmerzeugung mittels atomarer Schichtdeposition

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung eines Dünnpfilms unter Verwendung eines Verfahrens zur atomaren Schichtdeposition.

Erfindungsgemäß wird in eine Reaktionskammer ein erster Reaktand, der eine den Dünnpfilm bildende Atomsorte und einen Liganden beinhaltet, injiziert und in ein Substrat chemisorbiert. Dann wird nur physisorbiert Reaktand durch Intertgasspülung entfernt und ein zweiter Reaktand injiziert, der so gewählt ist, dass seine Bindungsenergie bezgl. der den Dünnpfilm bildenden Atomsorte größer als diejenige des Liganden ist und er vorzugsweise kein Hydroxid enthält, so dass der Ligand ohne Erzeugen störender Nebenprodukte entfernt wird. Nur physisorbieter zweiter Reaktand kann durch Inertgasspülung entfernt werden. Bei Bedarf kann dann ein dritter Reaktand injiziert werden.

Verwendung z. B. zur Erzeugung von Dünnpfilmen in Halbleiterbauelementen.

DE 100 49 257 A 1

DE 100 49 257 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Dünnfilmherzeugung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

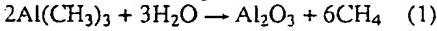
Im Allgemeinen wird eine dünne Schicht bzw. ein dünner Film, kurz als Dünnsschicht oder Dünnfilm bezeichnet, z. B. als Dielektrikum eines Halbleiterbauelements, transparenter Leiter einer Flüssigkristallanzeige oder Schutzschicht einer Elektrolumineszenz-Dünnfilmanzeige verwendet. Ein Dünnfilm kann durch ein Sol-Gel-Verfahren, ein Sputterverfahren, ein Elektroplattierungsverfahren, ein Aufdampfverfahren, ein Verfahren zur chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) oder ein Verfahren zur atomaren Schichtdeposition (ALD) erzeugt werden.

Unter diesen Verfahren kann durch ein ALD-Verfahren eine bessere Stufenbedeckung erhalten werden als durch ein CVD-Verfahren, und es ist mit dem ALD-Verfahren möglich, einen Niedertemperatur-Prozess durchzuführen. Bei einem ALD-Verfahren wird der Dünnfilm durch Zersetzen eines Reaktanden nicht durch Pyrolyse, sondern durch chemischen Austausch unter periodischer Zuführung der jeweiligen Reaktanden gebildet. Nachfolgend wird ein Verfahren zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms, der als dielektrischer Film eines Halbleiterbauelements verwendet werden kann, unter Verwendung eines herkömmlichen ALD-Verfahrens detailliert beschrieben. Fig. 1 ist ein Flussdiagramm des Prozesses zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms unter Verwendung eines herkömmlichen ALD-Verfahrens. Die Fig. 2A bis 2D beschreiben den Reaktionsmechanismus während der Erzeugung des Aluminiumoxidfilms durch das Verfahren von Fig. 1.

Speziell wird ein erster Reaktand A, nämlich Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, "TMA"), das aus Aluminium a_1 und einem Methylliganden a_2 besteht, in eine Reaktionskammer (nicht gezeigt) injiziert, in die ein Siliciumsubstrat eingebracht wurde (Schritt 1). Die Reaktionskammer wird durch Injizieren eines Inertgases von einem physisorbierten ersten Reaktanden A gereinigt (Schritt 3). Somit bleibt lediglich der erste Reaktand A, der in ein Substrat S chemisorbiert ist, an das Substrat S gebunden, wie in Fig. 2A gezeigt.

Ein zweiter Reaktand B, nämlich Wasserdampf, der aus Sauerstoff b_1 und einem Wasserstoffradikal b_2 besteht, wird in eine Reaktionskammer injiziert, die das Substrat S enthält, in das der erste Reaktand A chemisorbiert ist (Schritt 5). Dadurch wird der zweite Reaktand B in den ersten Reaktanden A chemisorbiert, wie in Fig. 2B gezeigt.

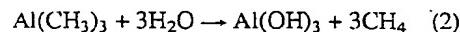
Das Wasserstoffradikal b_2 des chemisorbierten zweiten Reaktanden B wandert zu dem Methylliganden a_2 des ersten Reaktanden A, und der Methylligand wird von dem ersten Reaktanden A separiert, wie in Fig. 2C gezeigt. Wie in der untenstehenden chemischen Formel 1 und Fig. 2D gezeigt, reagiert das Wasserstoffradikal b_2 des zweiten Reaktanden B mit dem Methylliganden a_2 des separierten ersten Reaktanden A und bildet ein leicht flüchtiges Dampfphasenmaterial D, das aus CH_4 besteht. Durch die Reaktion zwischen Aluminium a_1 des ersten Reaktanden A und Wasserstoff b_1 des zweiten Reaktanden B wird auf dem Substrat S ein Aluminiumoxidfilm C gebildet.



Das aus CH_4 gebildete, leicht flüchtige Gasphasenmaterial D und der nicht reagierte Dampf werden durch entsprechendes Reinigen der Reaktionskammer mittels Injizieren eines Inertgases entfernt (Schritt 7). Es wird überprüft, ob der Aluminiumoxidfilm mit einer geeigneten Dicke gebildet ist (Schritt 9), und die Schritte 1 bis 7 werden bei Bedarf zyklisch wiederholt.

Bei einem herkömmlichen ALD-Verfahren tritt, da der

Methylligand durch die Bewegung des Wasserstoffradikals b_2 entfernt wird, eine Subreaktion auf, die ein OH-Radikal erzeugt, das gemäß der Bewegung des Wasserstoffradikals b_2 verbleibt, wie in der chemischen Formel 2 beschrieben.



Wenn die Subreaktion auftritt, werden unerwünschte Verunreinigungen, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, in den Aluminiumoxidfilm C eingebaut. Wenn Verunreinigungen, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, eingebaut werden, ist es nicht möglich, gewünschte Dünnfilmcharakteristika zu erzielen. Insbesondere wirkt, wenn ein Aluminiumoxidfilm mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ als dielektrischer Film eines Halbleiterbauelements verwendet wird, der Aluminiumoxidfilm mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Einfangstelle für Elektronen oder als Leckstromstelle, womit die Eigenschaften des dielektrischen Films verschlechtert werden.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens der eingangs genannten Art zu grunde, mit dem sich mittels einer ALD-Technik ein hochreiner Dünnfilm herstellen lässt, der weitestgehend frei von unerwünschten Verunreinigungen ist.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen der Ansprüche 1, 25 oder 15.

Erfundungsgemäß wird der Ligand des ersten Reaktanden durch den Unterschied in der Bindungsenergie ohne Bewegung eines Radikals vom zweiten zum ersten Reaktanden separiert. Ein leicht flüchtiges Dampfphasenmaterial wird 30 durch die Kombination von Liganden gebildet und ausgetrieben. Dementsprechend kann ein hochreiner Dünnfilm ohne störende Anteile unerwünschter Nebenprodukte, wie ein Hydroxid, erhalten werden, da in dem Dünnfilm durch eine Subreaktion gebildete Verunreinigungen ohne die Bewegung des Radikals verringert werden können.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Vorteilhafte, nachfolgend beschriebene Ausführungsformen der Erfindung sowie das zu deren besseren Verständnis 40 oben erläuterte, herkömmliche Ausführungsbeispiel sind in den Zeichnungen dargestellt, in denen zeigen:

Fig. 1 ein Flussdiagramm des Prozesses zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms unter Verwendung eines herkömmlichen Verfahrens zur atomaren Schichtdeposition (ALD),

Fig. 2A bis 2D den Reaktionsmechanismus während der Erzeugung des Aluminiumoxidfilms von Fig. 1,

Fig. 3 schematisch eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht durch ein erfundungsgemäßes ALD-Verfahren,

Fig. 4A bis 4D den Reaktionsmechanismus eines Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 5 ein Flussdiagramm des Prozesses zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 6A bis 6D den Reaktionsmechanismus für die Erzeugung des Aluminiumoxidfilms unter Verwendung des ALD-Verfahrens von Fig. 5,

Fig. 7 und 8 graphische Darstellungen, die Restgasanalyse(RGA)-Daten zeigen, wenn der Aluminiumoxidfilm durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wird,

Fig. 9 eine graphische Darstellung, welche die Dicke des Aluminiumoxidfilms in Abhängigkeit von der Anzahl an Zyklen zeigt, wenn der Aluminiumoxidfilm durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der

Erfindung gebildet wird,

Fig. 10 eine graphische Darstellung, welche die Verspannungs-Hysterese in Abhängigkeit von der Temperatur von Aluminiumoxidfilmen zeigt, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurden,

Fig. 11 eine graphische Darstellung, die den Prozentsatz an Dickenkontraktion in Abhängigkeit von Nachtemperbedingungen von Aluminiumoxidfilmen zeigt, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurden,

Fig. 12 und 13 graphische Darstellungen, welche die Absorptionskonstanten und Brechungssindizes von Aluminiumoxidfilmen, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurden, in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen,

Fig. 14 eine graphische Darstellung, welche die Nassätzraten von Aluminiumoxidfilmen, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurden, in Abhängigkeit von der Temperatur einer Nachtemperatur und des Atmosphärengases zeigt,

Fig. 15 eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Kondensators eines Halbleiterbauelements zeigt, für den ein dielektrischer Film verwendet wird, der durch die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurde,

Fig. 16 eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Transistors eines Halbleiterbauelements zeigt, für den ein dielektrischer Film verwendet wird, der durch die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurde,

Fig. 17 eine graphische Darstellung, welche die Leckstromcharakteristik eines herkömmlichen Kondensators und eines SIS-Kondensators, für den ein dielektrischer Film verwendet wurde, der durch die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurde, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigt,

Fig. 18 eine graphische Darstellung, welche die Einsatzspannung des SIS-Kondensators, für den ein dielektrischer Film verwendet wird, der durch die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gebildet wurde, in Abhängigkeit von der Dicke eines äquivalenten Oxfidfilm zeigt,

Fig. 19 eine graphische Darstellung, welche die Leckstromcharakteristik eines MIS-Kondensators, für den ein durch die erste Ausführungsform der Erfindung gebildeter dielektrischer Film verwendet wird, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigt,

Fig. 20 eine graphische Darstellung zum Vergleich der Leckstromcharakteristik des MIS-Kondensators, für den ein durch die erste Ausführungsform der Erfindung gebildeter dielektrischer Film verwendet wird, mit der Leckstromcharakteristik eines herkömmlichen Kondensators,

Fig. 21A und 21B graphische Darstellungen, welche die Leckstromcharakteristik in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigen, wenn die Aluminiumoxidfilme gemäß der herkömmlichen Technologie und der ersten Ausführungsform der Erfindung als Deckfilme eines MIM-Kondensators verwendet werden,

Fig. 22 ein Flussdiagramm einer zweiten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens ist,

Fig. 23A bis 23D eine Kombinationsbeziehung zwischen auf einem Substrat adsorbierten Reaktanden, wenn ein Aluminiumoxidfilm durch ein Verfahren zur Dünnfilmerzeugung unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung gebildet wird,

Fig. 24 eine Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Graphik des durch ein herkömmliches ALD-Verfahren gebildeten Aluminiumoxidfilms,

Fig. 25A und 25B graphische Darstellungen zum Aufzei-

gen der Leckstromcharakteristik von Aluminiumoxidfilmen, die durch das herkömmliche Verfahren beziehungsweise durch die zweite Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurden,

5 Fig. 26 ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Dünnfilmerzeugung unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 27 ein Zeitsteuerungsdiagramm, das die Zuführung von Reaktanden während der Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß der dritten Ausführungsform der Erfindung zeigt,

Fig. 28 eine graphische Darstellung, welche die Dicke eines Aluminiumoxidfilms, der durch das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß der dritten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurde, in Abhängigkeit von der Anzahl an Wiederholungen der Verfahrensschritte zeigt,

Fig. 29 eine graphische Darstellung zum Aufzeigen der Gleichmäßigkeit eines Aluminiumoxidfilms, der durch das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß der dritten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurde,

Fig. 30A und 30B graphische Darstellungen zum Analysieren der Aluminium-Spitzenwerte von Aluminiumoxidfilmen unter Verwendung von XPS, die durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß der dritten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurden,

Fig. 31A und 31B graphische Darstellungen zum Analysieren der Kohlenstoff-Spitzenwerte von Aluminiumoxidfilmen unter Verwendung von XPS, die durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß der dritten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurden, und

Fig. 32 ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß einer vierten Ausführungsform der Erfindung.

Nunmehr wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die 40 begleitenden Zeichnungen vollständiger beschrieben, in denen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung gezeigt sind, ohne diese darauf zu beschränken. In den Zeichnungen sind die Dicken von Schichten und Bereichen zwecks Klarheit übertrieben dargestellt. Es versteht sich außerdem, dass 45 wenn eine Schicht als "auf" einer anderen Schicht oder einem Substrat liegend bezeichnet wird, diese direkt auf der anderen Schicht oder dem Substrat liegen kann oder zwischenliegende Schichten vorhanden sein können. Die gleichen Bezugszeichen in verschiedenen Darstellungen repräsentieren funktionell gleiche Elemente, die daher im Allgemeinen lediglich einmal beschrieben zu werden brauchen.

Fig. 3 stellt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht unter Verwendung eines erfundungsgemäßen Verfahrens zur atomaren Schichtdeposition (ALD) dar. Die Vorrichtung beinhaltet eine Reaktionskammer 11, die durch eine externe Heizvorrichtung (nicht gezeigt) geheizt werden kann, einen Halter 13, der am Boden der Reaktionskammer 11 installiert ist, um darauf ein Substrat 15, zum Beispiel ein Siliciumsubstrat, zu halten, einen Brausekopf 17, der über dem Halter 13 installiert ist, so dass das Reaktionsgas in die Reaktionskammer 11 injiziert werden kann, sowie eine Vakuumpumpe 19, die mit der Reaktionskammer 11 verbunden ist, um den Druck im Inneren der Reaktionskammer 11 zu steuern.

60 Mit dem Brausekopf 17 sind zwei Gaseinlässe A und B verbunden, die voneinander getrennt sind. In den Brausekopf 17 können ein erster Reaktand, ein Inertgas, ein zweiter Reaktand und ein dritter Reaktand injiziert werden. Der er-

ste Reaktand ist ein metallischer Reaktand. Das Inertgas ist Stickstoffgas oder Argongas. Der zweite Reaktand ist ein oxidierendes Gas, das kein Hydroxid enthält, zum Beispiel N₂O, O₂, O₃, CO₂-Gas oder Wasserdampf. Der dritte Reaktand ist Wasserdampf oder ein Material, das ein Sauerstoffradikal als aktiviertes oxidierendes Agens beinhaltet, wie Ozon, O₂-Plasma oder N₂O-Plasma. In Fig. 3 sind der zweite Reaktand und der dritte Reaktand separat installiert, sie können jedoch auch zusammen installiert sein.

Der erste Reaktand und das Inertgas werden durch den Gaseinlass A in die Reaktionskammer 11 injiziert. Der zweite Reaktand und der dritte Reaktand werden durch den Gaseinlass B in die Reaktionskammer 11 injiziert. Der erste Reaktand, der zweite Reaktand und der dritte Reaktand haben verschiedene Gaseinlässe, um zu verhindern, dass sie im Inneren eines Gaseinlasses miteinander reagieren. Die Injizierung des ersten Reaktanden und des Inertgases in die Reaktionskammer 11 wird durch ein erstes Ventil V1 und ein zweites Ventil V2 gesteuert. Die Injizierung des zweiten Reaktanden und des dritten Reaktanden in die Reaktionskammer 11 wird durch ein drittes Ventil V3 und ein viertes Ventil V4 gesteuert.

Nunmehr werden verschiedene Ausführungsformen des erfundungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung beschrieben.

Erste Ausführungsform

Die Fig. 4A bis 4D illustrieren den Reaktionsmechanismus eines Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Nach der Chemisorption eines ersten Reaktanden A, der aus einem Atom a₁, das einen Dünnfilm bildet, und einem Liganden a₂ besteht, in ein Substrat 15, zum Beispiel ein Siliciumsubstrat, durch Injizieren des ersten Reaktanden A in die Reaktionskammer 11, die mit dem Substrat bestückt ist, wird der physisorbierte erste Reaktand A durch Reinigen der Reaktionskammer mittels Injizieren des Inertgases entfernt (Fig. 4A).

Ein zweiter Reaktand B wird in die Reaktionskammer 11 injiziert, die das Substrat enthält, in das der erste Reaktand A adsorbiert ist. Dadurch wird der zweite Reaktand B in den ersten Reaktanden A chemisorbiert. Als zweiter Reaktand B wird ein unperfektes Material verwendet, das aktiv mit dem ersten Reaktanden A reagiert. Speziell wird als zweiter Reaktand B ein Material verwendet, bei dem die Bindungsenergie zwischen dem zweiten Reaktanden B und dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A größer als die Bindungsenergie zwischen dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A und dem Liganden a₂ ist (Fig. 4B).

Da die Bindungsenergie zwischen dem zweiten Reaktanden B und dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A größer als die Bindungsenergie zwischen dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A und dem Liganden a₂ ist, verbindet sich der zweite Reaktand B mit dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A, und der Ligand a₂ wird von dem ersten Reaktanden A getrennt (Fig. 4C).

Da der von dem ersten Reaktanden A getrennte Ligand a₂ instabil ist, wird durch Verbindung der Liganden a₂ ein leicht flüchtiges Gasphasenmaterial D gebildet. Durch eine Reaktion zwischen dem dünnfilmbildenden Atom a₁ des ersten Reaktanden A und dem zweiten Reaktanden B wird auf dem Substrat 15 ein Dünnfilm C in Einheiten von atomaren Schichten gebildet. Das leicht flüchtige Gasphasenmaterial

D wird durch Spülen mit dem Inertgas entfernt (Fig. 4D).

Als Beispiel wird ein Fall betrachtet, bei dem das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines Unterschiedes in der Bindungsenergie, das in den Fig. 4A bis 4D beschrieben ist, zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms angewendet wird.

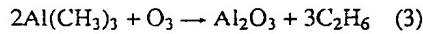
Fig. 5 ist ein Flussdiagramm des Prozesses zur Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung. Die Fig. 6A bis 6D illustrieren

den Reaktionsmechanismus, wenn der Aluminiumoxidfilm unter Verwendung des ALD-Verfahrens von Fig. 5 gebildet wird. Der erste Reaktand A, wie Trimethylaluminium (Al(CH₃)₃), TMA, der aus dünnfilmbildendem Aluminium a₁ und einem Methylliganden a₂ besteht, wird in die Reaktionskammer 11 injiziert, die mit dem Substrat 15, zum Beispiel einem Siliciumsubstrat, bestückt ist (Schritt 101). Das physikalisch adsorbierte TMA wird durch Spülen mit Inertgas entfernt (Schritt 103). Dadurch verbleibt lediglich TMA, das in das Substrat 15 chemisorbiert ist, wie in Fig. 6A gezeigt.

Der zweite Reaktand, wie Ozon B, der ein oxidierendes Agens ist, wird in die Reaktionskammer 11 injiziert, in der das TMA adsorbiert ist (Schritt 105). Dadurch wird Ozon B in das Aluminium a₁ des TMA chemisorbiert, wie in Fig. 6B gezeigt.

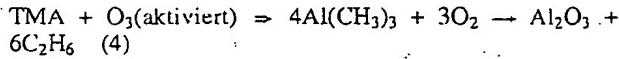
Ozon B ist ein urperfektes Material, das aktiv mit TMA reagiert. Die Bindungsenergie zwischen Ozon B und dem Aluminium a₁ des TMA beträgt etwa 540 kJ/mol, was größer als die Bindungsenergie zwischen dem Aluminium a₁ des TMA und dem Methylliganden a₂ (zum Beispiel der Al-C-Bindungsenergie) ist, die 255 kJ/mol beträgt. Da die Bindungsenergie zwischen Ozon B und dem dünnfilmbildenden Aluminium a₁ des TMA größer als die Bindungsenergie zwischen dem dünnfilmbildenden Aluminium a₁ des TMA und dem Methylliganden a₂ ist, wird der Methylligand a₂ von dem TMA getrennt, wie in Fig. 6C gezeigt.

Außerdem wird, da der von dem TMA getrennte Methylligand a₂ instabil ist, durch die Verbindung der Methylliganden a₂ ein leicht flüchtiges Gasphasenmaterial D aus C₂H₆ gebildet, wie in Fig. 6D gezeigt. Durch die Reaktion zwischen dem dünnfilmbildenden Aluminium a₁ des TMA und Ozon B wird auf dem Substrat 15 ein Aluminiumoxidfilm C in Einheiten atomarer Schichten gebildet, wie in der chemischen Formel 3 gezeigt.



Das aus C₂H₆ gebildete, leicht flüchtige Gasphasenmaterial D und die nicht reagierten Methylliganden a₂ werden entfernt, indem die Reaktionskammer zum zweiten Mal mit dem Inertgas gespült wird (Schritt 107). Es wird geprüft, ob der Aluminiumoxidfilm schon eine geeignete Dicke aufweist (Schritt 109), und die Schritte 101 bis 107 werden bei Bedarf zyklisch wiederholt.

In der vorliegenden Ausführungsform wird Ozon als zweiter Reaktand verwendet. Ozon kann jedoch unter Verwendung von Ultraviolet(UV)-Strahlen stärker aktiviert werden, oder es kann statt Ozon ein O₂-Plasma oder ein N₂O-Plasma als das aktivierte oxidierende Agens verwendet werden, wie in der chemischen Formel 4 gezeigt.



Die Fig. 7 und 8 sind graphische Darstellungen, die Restgasanalyse(RGA)-Daten zeigen, wenn ein Aluminiumoxidfilm durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise durch die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfin-

dung gebildet wird. In den Fig. 7 und 8 wird der Aluminiumoxidfilm in dem mit Pfeilen markierten Bereichen gebildet.

Da die Form des entfernten Liganden in Abhängigkeit von dem Mechanismus variiert, mit dem der zweite Reaktand B mit dem ersten Reaktanden A reagiert, wie vorstehend erwähnt, variiert das während eines Prozesses erzeugte Material. Wenn nämlich das TMA und Wasserdampf (H_2O) als der erste Reaktand A beziehungsweise als der zweite Reaktand B verwendet werden, wie im Fall für Fig. 7, werden CH_3^+ und CH_4^+ , die durch Aufnehmen eines Wasserstoffradikals aus dem Wasserdampf (H_2O) gebildet werden, als die hauptsächlichen Nebenprodukte detektiert. Wenn TMA und Ozon als der erste Reaktand A beziehungsweise als der zweite Reaktand B verwendet werden, wie es für Fig. 8 der Fall ist, werden CH_3 -Liganden entfernt, und somit wird $C_2H_5^+$ oder $C_2H_6^+$ als hauptsächliches Nebenprodukt detektiert.

Fig. 9 ist eine graphische Darstellung, welche die Dicke des Aluminiumoxidfilms in Abhängigkeit von der Anzahl an Zyklen zeigt, wenn der Aluminiumoxidfilm durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wird. Die Dicke eines aufgebrachten Dünnsfilms ist durch die Anzahl an Zufuhrzyklen jedes Reaktanden bestimmt, da ein Verfahren zur atomaren Schichtdeposition (ALD) ein Oberflächensteuerungsprozess ist. Wenn nämlich die Dicke linear mit der Anzahl an Zyklen zunimmt, bedeutet das, dass der Dünnsfilm durch ein ALD-Verfahren gebildet wird. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, dass die Dicke in der herkömmlichen Technologie und in der vorliegenden Erfindung tatsächlich linear zunimmt und somit der Dünnsfilm durch ein ALD-Verfahren gebildet wird.

Es wird der Unterschied in latenten Zyklen zwischen der herkömmlichen Technologie (markiert mit ·), bei der Wasserdampf als zweiter Reaktand B verwendet wird, und der Erfindung (markiert mit o) gezeigt, bei der Ozon als zweiter Reaktand B verwendet wird. In der Erfindung (markiert mit o) wird nämlich der Dünnsfilm von einem anfänglichen Zyklus ohne einen latenten Zyklus abgeschieden. In der herkömmlichen Technologie (markiert mit ·) wird der Dünnsfilm jedoch nach dem Verstreichen einer latenten Periode von 12 Zyklen abgeschieden. Daraus ist zu erkennen, dass der in der Erfindung gebildete Aluminiumoxidfilm stabiler erzeugt wird, da der Dünnsfilm durch eine heterogene Reaktion gebildet wird.

Fig. 10 ist eine graphische Darstellung, welche die Stress- bzw. Verspannungs-Hysterese in Abhängigkeit von der Temperatur von Aluminiumoxidfilmen zeigt, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausführungsform der Erfindung gebildet wurden.

Speziell ändert sich in der Stress-Hysterese (markiert mit □) des herkömmlichen Aluminiumoxidfilms, der durch Verwenden von TMA als erstem Reaktanden A und Verwenden von Wasserdampf als zweitem Reaktanden B gebildet wurde, die Art der Verspannung bei 450°C von Zugspannung in Druckspannung. Währenddessen ist in der Stress-Hysterese (markiert mit ·) des erfindungsgemäßen Aluminiumoxidfilms, der durch Verwenden von TMA und Ozon als erstem Reaktanden A beziehungsweise als zweitem Reaktanden B die Art der Verspannung im gesamten Temperaturbereich Zugspannung, das heißt der Verspannungsmodus ändert sich nicht. Demgemäß ist festzustellen, dass der gemäß der Erfindung gebildete Film stabiler gegenüber Wärme ist.

Fig. 11 ist eine graphische Darstellung, die den Prozentsatz an Dickenkontraktion in Abhängigkeit von den Nachtemper-Bedingungen der Aluminiumoxidfilme zeigt, die durch die herkömmliche Technologie und die erste Ausfüh-

rungsform der vorliegenden Erfindung gebildet wurden. Auf der x-Achse sind mit N450, N750 und N830 Proben bezeichnet, die in Stickstoffatmosphären bei 450°C, 750°C beziehungsweise 830°C nachgetempert wurden. Analog bezeichnen O450, O750 und O830 Proben, die in Sauerstoffatmosphären bei 450°C, 750°C beziehungsweise 830°C nachgetempert wurden. RTO ist eine Probe, bei der eine schnelle thermische Oxidation bei 850°C durchgeführt wurde. Es ist zu erkennen, dass der Prozentsatz an Dickenkontraktion (die Abnahmegeschwindigkeit der Dicke) als Funktion der Temperatur und den Gasbedingungen der Nachtemperung in den Aluminiumoxidfilmen nicht wesentlich in Abhängigkeit davon variiert, ob die Filme durch die herkömmliche Technologie oder die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden.

Die Fig. 12 und 13 sind graphische Darstellungen, welche die Absorptionskonstanten und Brechungssindizes der Aluminiumoxidfilme, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen. Die Absorptionskonstanten der Aluminiumoxidfilme, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, betragen weniger als 0,005 für Wellenlängen von 180 nm bis 900 nm, wie in Fig. 12 gezeigt. Das heißt, die Aluminiumoxidfilme, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, weisen eine ausgezeichnete Transparenz auf. Die Brechungssindizes der Aluminiumoxidfilme, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, variieren für Wellenlängen von 180 nm bis 900 nm nicht signifikant, wie in Fig. 13 gezeigt.

Fig. 14 ist eine graphische Darstellung, welche die Nassätzraten von Aluminiumoxidfilmen, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, in Abhängigkeit von der Temperatur der Nachtemperung und dem Atmosphäregas zeigen. Auf der x-Achse ist as-dep eine Probe, die nach dem Aufbringen auf das Substrat nicht getempert wurde. N450, N750 und N830 sind Proben, die in Stickstoffatmosphären bei 450°C, 750°C und 830°C nachgetempert wurden. O450, O750 und O830 sind Proben, die in Sauerstoffatmosphären bei 450°C, 750°C und 830°C nachgetempert wurden. RTP ist eine Probe, die eine schnelle thermische Oxidation bei 850°C in einer Sauerstoffatmosphäre erfuhr. Die y-Achse bezeichnet Ätzraten, wenn die jeweiligen Proben durch eine HF-Lösung von 200 : 1 nassgeätzt wurden.

Wie in Fig. 14 gezeigt, verringern sich in den Aluminiumoxidfilmen, die durch die herkömmliche Technologie und die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildet wurden, die Nassätzraten ungeachtet der Temperbedingungen mit zunehmenden Tempertemperaturen. Insbesondere wird die Ätzrate schnell auf 2 Å/min bis 3 Å/min verringert, wenn die Nachtemperung bei Temperaturen von mehr als 800°C durchgeführt wird. Außerdem ist die Ätzrate des Aluminiumoxidfilms gemäß der ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform um etwa 30% geringer als die Ätzrate des Aluminiumoxidfilms gemäß der herkömmlichen Technologie, wenn die Nachtemperung bei Temperaturen von weniger als 800°C durchgeführt wird. Daraus ist zu erkennen, dass der Oxidfilm chemisch stabiler ist, wenn Ozon als oxidierendes Gas verwendet wird, als in dem Fall, in dem Wasserdampf als oxidierendes Gas verwendet wird.

Nunmehr wird ein Fall beschrieben, bei dem der durch die erste erfindungsgemäße Ausführungsform gebildete Aluminiumoxidfilm für ein Halbleiterbauelement verwendet wird.

Fig. 15 ist eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Kon-

densators eines Halbleiterbauelements zeigt, für den ein dielektrischer Film verwendet wird, der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildet wurde. Der Kondensator des Halbleiterbauelements, für den der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete dielektrische Film verwendet wird, beinhaltet eine untere Elektrode 205, die auf einem Substrat 201, zum Beispiel einem Siliciumsubstrat, ausgebildet ist, einen dielektrischen Film 207 und eine obere Elektrode 209. In Fig. 15 bezeichnen die Bezugszeichen 203 und 211 einen dielektrischen Zwischenfilm beziehungsweise eine auf der oberen Elektrode des Kondensators ausgebildete Deckschicht.

Im Folgenden wird ein Kondensator, bei dem die obere Elektrode 209 und die untere Elektrode 205 aus einem mit Störstellen dotierten Polysiliciumfilm gebildet sind und der dielektrische Film 207 aus einem Aluminiumoxidfilm gebildet ist, der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform erzeugt wurde, als ein "SIS"-Kondensator bezeichnet. Ein Kondensator, bei dem die untere Elektrode 205 aus einem mit Störstellen dotierten Polysiliciumfilm gebildet ist, der dielektrische Film 207 aus einem durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildeten Aluminiumoxidfilm gebildet ist und die obere Elektrode 209 aus einem TiN-Film gebildet ist, wird als "MIS"-Kondensator bezeichnet. Ein Kondensator, bei dem die obere Elektrode 209 und die untere Elektrode 205 aus Edelmetallen der Platin-Gruppe gebildet sind, wie Pt und Ru, und der dielektrische Film 207 aus einem isolierenden Film gebildet ist, wie einem TaO-Film oder BST ($BaSrTiO_3$), wird als "MIM"-Kondensator bezeichnet.

Fig. 16 ist eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Transistors eines Halbleiterbauelements zeigt, für den ein durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildeter dielektrischer Film verwendet wird. Das Halbleiterbauelement, für das der dielektrische Film gemäß der ersten erfundungsgemäßen Ausführungsform verwendet wird, beinhaltet ein mit Störstellen, wie Phosphor, Arsen oder Bor, dotiertes Siliciumsubstrat 301, das als erste Elektrode wirkt, einen Gate-Isolationsfilm 305, der als dielektrischer Film wirkt, sowie eine Gate-Elektrode 307, die als zweite Elektrode wirkt. In Fig. 16 bezeichnet das Bezugszeichen 303 Source- und Drain-Gebiete, die störstellendotierte Bereiche sind.

Wenn der Aufbau des erfundungsgemäßen Transistors des Halbleiterbauelements mit dem Aufbau des erfundungsgemäßen Kondensators des Halbleiterbauelements verglichen wird, entsprechen das Siliciumsubstrat 301 und die Gate-Elektrode 307 der unteren Elektrode beziehungsweise der oberen Elektrode. Der Gate-Isolationsfilm 305 entspricht dem dielektrischen Film des Kondensators.

Die isolierenden Eigenschaften des dielektrischen Films werden nunmehr der Einfachheit halber unter Bezugnahme auf den Aufbau des Kondensators beschrieben, der gleiche Sachverhalt gilt jedoch auch für den Transistor.

Fig. 17 ist eine graphische Darstellung, welche die Leckstromcharakteristik eines herkömmlichen Kondensators und eines SIS-Kondensators, für den der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete dielektrische Film verwendet wird, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung darstellt.

Speziell ist der erfundungsgemäße SIS-Kondensator (markiert mit o) der gleiche wie der herkömmliche Kondensator (markiert mit ·), mit der Ausnahme, dass sich das Verfahren zur Erzeugung des dielektrischen Films des SIS-Kondensators von dem Verfahren zur Erzeugung des dielektrischen Films des herkömmlichen Kondensators unterscheidet. Wie in Fig. 17 dargestellt, zeigt der erfundungsgemäße SIS-Kondensator (o) eine Einsatzspannung, die größer als die Einsatzspannung des herkömmlichen Kondensators (·)

ist, bei einer Leckstromdichte, die in einem Kondensator eines üblichen Halbleiterbauelements erlaubt werden kann, nämlich $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Daher ist, da die Dicke des dielektrischen Films bei einem bestimmten Leckstromwert in dem erfundungsgemäßen SIS-Kondensator (o) verringert werden kann, der erfundungsgemäße SIS-Kondensator (o) für eine Erhöhung des Integrationsgrades des Halbleiterbauelements vorteilhaft.

Fig. 18 ist eine graphische Darstellung, welche die Einsatzspannung des SIS-Kondensators, in dem der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete dielektrische Film verwendet wird, in Abhängigkeit von der Dicke eines äquivalenten Oxidfilms gezeigt. Da der erfundungsgemäße SIS-Kondensator stabile Isolationseigenschaften zeigt, bis die Dicke des äquivalenten Oxidfilms 3,5 nm beträgt, ist die Einsatzspannung nicht signifikant reduziert. Wenn die Dicke des äquivalenten Oxidfilms weniger als 3,5 nm beträgt, wird die Einsatzspannung schnell reduziert, und somit verschlechtern sich die Isolationseigenschaften.

Fig. 19 ist eine graphische Darstellung zum Aufzeigen der Leckstromcharakteristik eines MIS-Kondensators, für den der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete dielektrische Film verwendet wurde, in Abhängigkeit von angelegten Spannungen. Als gemeinsamer Referenzwert kann bei einer Leckstromdichte von $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ und einer Spannung von 1,2 V die Dicke des äquivalenten Oxidfilms im Fall des erfundungsgemäßen MIS-Kondensators 2,65 nm betragen. Wenn die Dicke des äquivalenten Oxidfilms reduziert wird, ist dies zur Erhöhung der Integrationsdichte des Halbleiterbauelements sehr vorteilhaft.

Fig. 20 ist eine graphische Darstellung zum Vergleichen der Leckstromcharakteristik des MIS-Kondensators, für den der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete dielektrische Film verwendet wird, mit der Leckstromcharakteristik des herkömmlichen Kondensators. Der herkömmliche Kondensator ist der gleiche wie der erfundungsgemäße MIS-Kondensator, mit der Ausnahme, dass sich der dielektrische Film des herkömmlichen Kondensators von dem dielektrischen Film des MIS-Kondensators unterscheidet. Wie in Fig. 20 gezeigt, ist eine angelegte Spannung in dem MIS-Kondensator, für den der Aluminiumoxidfilm gemäß der ersten erfundungsgemäßen Ausführungsform verwendet wird, bei einem Leckstromwert von 1 fA pro Zelle größer als eine angelegte Spannung in dem herkömmlichen Kondensator, in dem ein TaO-Film oder ein NO-Film als dielektrischer Film verwendet wird. Das heißt, die Leckstromcharakteristik des erfundungsgemäßen MIS-Kondensators ist selbst in einem dünnen äquivalenten Oxidfilm besser als die Leckstromcharakteristik des herkömmlichen Kondensators. In Fig. 20 bezeichnen Zahlen in Klammern die Dicken der dielektrischen Filme.

Die Fig. 21A und 21B sind graphische Darstellungen, die Leckstromcharakteristika in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigen, wenn die Aluminiumoxidfilme gemäß der herkömmlichen Technologie und der ersten erfundungsgemäßen Ausführungsform als Deckfilme eines MIM-Kondensators verwendet werden. In den Fig. 21A und 21B bezeichnet "■" den MIM-Kondensator, wenn der Deckfilm nicht verwendet wird. In Fig. 21A bezeichnet "·" einen Fall, in dem der Aluminiumoxidfilm gemäß der herkömmlichen Technologie gebildet wird, um als Deckfilm zu dienen. "▼" bezeichnet einen Fall, in dem der als Deckfilm gebildete Aluminiumoxidfilm bei 400°C mit Wasserstoff getempert wird. In Fig. 21B bezeichnet "·" einen Fall, in dem der Aluminiumoxidfilm gemäß der ersten erfundungsgemäßen Ausführungsform gebildet wird, um als Deckfilm zu dienen. "▲" bezeichnet einen Fall, in dem der als Deckfilm gebil-

dete Aluminiumoxidfilm bei 400°C mit Wasserstoff getemper wurde. "V" bezeichnet einen Fall, in dem der als Deckfilm gebildet Aluminiumoxidfilm bei 700°C mit Stickstoff getempert wurde.

Wenn der MIM-Kondensator für ein Halbleiterbauelement verwendet wird, verschlechtert sich im Allgemeinen die dielektrische Film während des Wasserstoff-Tempervorgangs, der in einem nachfolgenden Legierungsprozess durchgeführt wird. Demgemäß wird der Deckfilm, der als Wasserstoffbarriere wirkt, auf dem MIM-Kondensator gebildet. Wie in Fig. 21A gezeigt, verschlechtert sich die Leckstromcharakteristik nicht, wenn der durch die erste erfundungsgemäße Ausführungsform gebildete Aluminiumoxidfilm als Deckfilm verwendet wird, da die Barrierefähigkeit nach der Durchführung der nachfolgenden Wasserstoff-Tempervorgänge ausgezeichnet ist. Wenn jedoch der durch die herkömmliche Technologie gebildete Aluminiumoxidfilm als Deckfilm verwendet wird, wie in Fig. 21B gezeigt, verschlechtern Wasserstoff aus dem Wasserdampf und ein OH-Ligand die Leckstromcharakteristik des MIM-Kondensators während des Depositionsprozesses.

Zweite Ausführungsform

Fig. 22 ist ein Flussdiagramm einer zweiten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens. Es wird eine Schlussbehandlung zur Verbindung der ungepaarten Bindung des Substrats 15 mit Sauerstoff mittels Sauerstoffspülen des Substrats (15 von Fig. 3), zum Beispiel des Siliciumsubstrats, mit oxidierendem Gas durchgeführt (Schritt 21). Das heißt, an jeglichen Stellen, an denen Sauerstoff an das Substrat 15 gebunden werden kann, wird Sauerstoff durch Sauerstoffspülen des Substrats (15 von Fig. 3), zum Beispiel des Siliciumsubstrats, mit oxidierendem Gas gebunden. Die ungepaarte Bindung kann mit Sauerstoff verbunden werden, das heißt Sauerstoff kann nicht nur mittels Durchführen des Sauerstoffspülens, sondern auch mittels Durchführen einer Ozon-Reinigung und Erzeugung eines Siliciumoxidfilms an jeglichen zur Verfügung stehenden Stellen an das Substrat gebunden werden. Alternativ ist es möglich, das Sauerstoffspülen bei dem Substrat 15 nicht durchzuführen.

Nach dem Bestücken der Reaktionskammer (11 von Fig. 3) mit dem Substrat 15 wird die Prozesstemperatur der Reaktionskammer 11 zwischen 100°C und 400°C gehalten, vorzugsweise zwischen 300°C und 350°C, und der Prozessdruck der Reaktionskammer 11 wird zwischen 1 mTorr und 10.000 mTorr gehalten, wobei eine Heizvorrichtung (nicht gezeigt) verwendet wird (Schritt 23). Die Prozesstemperatur und der Prozessdruck werden in den nachfolgenden Schritten gehalten, sie können jedoch nach Bedarf geändert werden.

Der erste Reaktand, wie Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; TMA) wird durch den Gaseinlass A und den Brausekopf 17 während einer ausreichend langen Zeit in die Reaktionskammer 11 injiziert, um die Oberfläche des Substrates zu bedecken, zum Beispiel während 1 ms bis 10 s, indem das erste Ventil V1 geöffnet wird, während die Prozesstemperatur und der Prozessdruck aufrechterhalten werden (Schritt 25). Dadurch wird der erste Reaktant in das mit Sauerstoff gespülte Siliciumsubstrat chemisorbiert.

Die Reaktionskammer 11 wird mit Inertgas, wie Argon, während 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden durch selektives Öffnen des zweiten Ventils V2 gereinigt, während die Prozesstemperatur und der Prozessdruck aufrechterhalten werden (Schritt 27). Dadurch wird der erste Reaktand entfernt, der nur physikalisch auf dem Substrat 15 abgelagert ist.

Der zweite Reaktand, zum Beispiel oxidierendes Gas, das kein Hydroxid enthält, wird durch den Brausekopf 17 in die Reaktionskammer 11 injiziert, indem das dritte Ventil V3 geöffnet wird, während die Prozesstemperatur und der Prozessdruck aufrechterhalten werden (Schritt 29). N_2O , O_2 , O_3 - oder CO_2 -Gas kann als zweiter Reaktand verwendet werden. Dadurch reagiert der chemisorbierte erste Reaktand mit dem zweiten Reaktanden. Demgemäß wird der erste Reaktand chemisch ausgetauscht, um einen Film aus einer atomaren Metall-Sauerstoff-Schicht zu bilden. Der zweite Reaktand reagiert nicht vollständig mit dem ersten Reaktanden. Es ist jedoch möglich, die atomare Metall-Sauerstoff-Schicht ohne Erzeugen eines Hydroxides in einem Metalloxidfilm zu bilden, wie später beschrieben wird.

Überschüssige Reaktanden werden entfernt, indem die Reaktionskammer 11 ein zweites Mal während 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden mit Inertgas gespült wird, während die Prozesstemperatur und der Prozessdruck aufrechterhalten werden (Schritt 31).

Der dritte Reaktand, zum Beispiel ein Oxid wie Wasserdampf, wird durch den Brausekopf 17 während einer ausreichend langen Zeit in die Reaktionskammer 11 injiziert, um die Oberfläche des Substrats zu bedecken, zum Beispiel während 1 ms bis 10 s, indem ein vierter Ventil V4 geöffnet wird (Schritt 33). Dadurch reagiert der erste Reaktand, der nicht mit dem zweiten Reaktanden reagierte, mit dem dritten Reaktanden, da der dritte Reaktand aktiver mit dem ersten Reaktanden reagiert als dies der zweite Reaktand tut, und wird chemisch ausgetauscht, um weiter zur Erzeugung des Films aus einer atomaren Metall-Sauerstoff-Schicht beizutragen. Zu diesem Zeitpunkt ist ein Metalloxidfilm in Einheiten von atomaren Schichten gebildet, bei dem die Erzeugung eines Hydroxides verhindert wird, da die zur Verfügung stehende Menge an dem ersten Reaktanden durch vorheriges Reagieren des zweiten Reaktanden, der kein Hydroxid enthält, mit dem ersten Reaktanden reduziert ist.

In der vorliegenden Ausführungsform ist ein Aluminiumoxidfilm (Al_2O_3) ein Beispiel für den Metalloxidfilm. Weitere Beispiel für Metalloxidfolme, die gemäß der Erfindung erzeugt werden können, sind jedoch ein TiO_2 -Film, ein ZrO_2 -Film, ein HfO_2 -Film, ein Ta_2O_6 -Film, ein Nb_2O_5 -Film, ein CeO_2 -Film, ein Y_2O_3 -Film, ein SiO_2 -Film, ein In_2O_3 -Film, ein RuO_2 -Film, ein IrO_2 -Film, ein SrTiO_3 -Film, ein PbTiO_3 -Film, ein SrRuO_3 -Film, ein CaRuO_3 -Film, ein $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ -Film, ein $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Film, ein $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Film, ein $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ -Film, ein $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ -Film, ein mit Sn dotierter In_2O_3 (ITO)-Film sowie ein mit Zr dotierter In_2O_3 -Film.

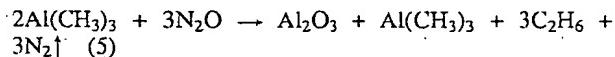
Dann ist ein Zyklus beendet, in dem der Metalloxidfilm in Einheiten von atomaren Schichten unter Entfernen der nicht benötigten Reaktanden durch Spülen der Reaktionskammer 11 mit Inertgas für 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden gebildet wird, während die Prozesstemperatur und der Prozessdruck aufrechterhalten werden (Schritt 35). Es ist in höchstem Maße möglich zu verhindern, dass der dritte Reaktand mit dem ersten Reaktanden bis reagiert, indem nach dem dritten Spülen der Reaktionskammer des weiteren ein Schritt zum Injizieren und Spülen des zweiten Reaktanden durchgeführt wird, der kein Hydroxid enthält.

Dann wird geprüft, ob die Dicke des auf dem Substrat ausgebildeten Metalloxidfilms wie gewünscht ist, zum Beispiel zwischen 1 nm und 100 nm (Schritt 37). Wenn die Dicke des Metalloxidfilms wie gewünscht ist, wird der Schritt der Erzeugung des Metalloxidfilms beendet. Wenn der Metalloxidfilm nicht dick genug ist, werden die Schritte von dem Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden in die Reaktionskammer bis zum Schritt des dritten Spülens der Reaktionskammer (Schritt 35) zyklisch wiederholt.

Die Fig. 23A bis 23D illustrieren die Verbindungsbeziehung zwischen auf einem Substrat adsorbierten Reaktanden, wenn der Aluminiumoxidfilm durch ein Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform gebildet wird. Das Substrat 15, zum Beispiel das Siliciumsubstrat, wird mit Sauerstoff gespült, wodurch die ungepaarte Bindung des Substrats 15 mit Sauerstoff verbunden wird, wie in Fig. 23A gezeigt. Das bedeutet folglich, dass an gleichen Stellen, an denen Sauerstoff an das Substrat 15 gebunden werden kann, Sauerstoff an die Oberfläche des Substrats gebunden wird, wie in Fig. 23A gezeigt. Es ist möglich, das Substrat 15 nicht mit Sauerstoff zu spülen, wenn dies nicht notwendig ist.

Nach Injizieren von Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), welches der erste Reaktand ist, in die Reaktionskammer, deren Prozesstemperatur zwischen 100°C und 400°C gehalten wird und deren Prozessdruck zwischen 1 mTorr und 10.000 mTorr gehalten wird, wird die Reaktionskammer mit Argongas gespült. Dadurch verbleibt lediglich der erste Reaktand, der in das mit Sauerstoff gespülte Substrat chemisorbiert ist, wie in Fig. 23B gezeigt. Es werden nämlich verschiedene Formen von Bindungen, wie $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ und $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{CH}_3$, auf dem Siliciumsubstrat gebildet.

Der zweite Reaktand, der kein Hydroxid beinhaltet, wie N_2O , O_2 , O_3 oder CO_2 , wird in die Reaktionskammer 11 injiziert. Wenn zum Beispiel N_2O als zweiter Reaktand verwendet wird, fährt die Reaktion wie folgt fort:



Wie in der chemischen Formel 5 gezeigt, wird, wenn N_2O , das kein Hydroxid enthält, in Trimethylaluminium injiziert wird, Trimethylaluminium verbraucht und Al_2O_3 gebildet. Das heißt, der chemisorbierte erste Reaktand reagiert mit dem zweiten Reaktanden. Demgemäß wird der erste Reaktand chemisch ausgetauscht, um weiter zur Erzeugung des Films aus der atomaren Metall-Sauerstoff-Schicht beizutragen, wie in Fig. 23C gezeigt. Somit werden Bindungen der Form $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ auf dem Siliciumsubstrat gebildet.

Nach dem Injizieren des dritten Reaktanden, wie Wasserdampf, in die Reaktionskammer wird die Reaktionskammer mit Argongas gespült. Dadurch reagiert der erste Reaktand, der nicht mit dem zweiten Reaktanden reagierte, mit dem dritten Reaktanden und wird verändert, um die atomare Metall-Sauerstoff-Schicht zu bilden, wie in Fig. 23D gezeigt. Zu diesem Zeitpunkt ist der Metall-Oxid-Film in Einheiten von atomaren Schichten gebildet, in denen die Erzeugung von Hydroxid verhindert ist, da die zur Verfügung stehende Menge des ersten Reaktanden durch vorheriges Reagieren des zweiten Reaktanden, der kein Hydroxid beinhaltet, mit dem ersten Reaktanden reduziert ist.

Nunmehr wird detailliert die Art und Weise beschrieben, auf die der Aluminiumoxidfilm in Einheiten von atomaren Schichten, in denen die absolute Menge an Hydroxid gering ist, gebildet wird.

Die Erfinder haben entdeckt, dass das unerwünschte Nebenprodukt $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch die Reaktion, die durch die chemische Formel 2 repräsentiert wird, in dem Aluminiumoxidfilm enthalten ist, wenn der Aluminiumoxidfilm durch ein herkömmliches ALD-Verfahren gebildet wird. Um nach dem Nebenprodukt $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu suchen, führten die Erfinder eine Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Analyse des Aluminiumoxidfilms durch, der durch das herkömmliche ALD-Verfahren gebildet wurde.

Fig. 24 ist eine Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Kurve eines durch das herkömmliche ALD-

verfahren gebildeten Aluminiumoxidfilms. In Fig. 24 bezeichnet die x-Achse die Bindungsenergie, und die y-Achse bezeichnet den Elektronenzählwert in willkürlichen Einheiten.

- 5 Es ist zu erkennen, dass die rechte Seite der Kurve b etwas breiter als die rechte Seite der Kurve a ist, wenn sich die Kurven um etwa 535,1 eV herum in dem Spitzenwert des Aluminiumoxidfilms überlappen, der durch das herkömmliche ALD-Verfahren gebildet wurde. Das heißt, der durch
- 10 das herkömmliche ALD-Verfahren gebildete Aluminiumoxidfilm zeigt eine Kurve (b) mit einer Breite, die größer als bei einer Kurve (a) eines reinen Aluminiumoxidfilms ist, da in dem durch das herkömmliche Verfahren gebildeten Film $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthalten ist.
- 15 Daraus folgt, dass durch die Reaktion, die durch die chemische Formel 2 repräsentiert wird, eine große Menge an $\text{Al}(\text{OH})_3$ erzeugt wird, das Hydroxid enthält, wenn Trimethylaluminium direkt mit Wasserdampf reagiert, wie in der herkömmlichen Technologie. Daher muss die absolute
- 20 Menge an Trimethylaluminium, die mit Wasserdampf reagiert, reduziert werden, um die Menge an $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu reduzieren. In der vorliegenden Erfindung wird, da die absolute Menge an Trimethylaluminium durch Reagieren von Trimethylaluminium mit N_2O , das kein Hydroxid enthält, und anschließendes Reagieren des verbliebenen, nicht reagierten Trimethylaluminium mit Wasserdampf reduziert ist, der Aluminiumoxidfilm in Einheiten von atomaren Schichten mit einer geringen absoluten Menge an Hydroxid gebildet.
- 25 Die Fig. 25A und 25B sind graphische Darstellungen, welche die Leckstromcharakteristik von Aluminiumoxidfilmen zeigen, die durch das herkömmliche Verfahren beziehungsweise die zweite erfindungsgemäße Ausführungsform hergestellt wurden. Die Leckstromcharakteristik wird durch Anbringen des Aluminiumoxidfilms an einem Kondensator untersucht. Ein Polysiliciumfilm wird als untere Elektrode und als obere Elektrode des Kondensators verwendet. In den Fig. 25A und 25B bezeichnen erste Kurven a und c Messergebnisse für die Strommenge für eine Zelle, die durch einen dielektrischen Film fließt, wenn die untere Elektrode mit 30 Masse verbunden ist und eine Spannung zwischen 0 V und 5 V an die obere Elektrode angelegt ist. Zweite Kurven b und d bezeichnen Messergebnisse für die Strommenge für eine Zelle, die durch den dielektrischen Film unter den gleichen Bedingungen, unter denen die erste Messung durchgeführt wurde, nach der ersten Messung fließt. Wie in Fig. 25B gezeigt, ist der Leckstrom bei einer gegebenen Spannung, zum Beispiel 2 V, im Vergleich zu dem herkömmlichen Fall von Fig. 25A bei der gleichen Spannung kleiner, wenn der durch die vorliegende Erfindung gebildete Aluminiumoxidfilm als dielektrischer Film verwendet wird, und der Abstand zwischen der ersten Kurve und der zweiten Kurve ist gering. Demgemäß ist zu erkennen, dass die Leckstromcharakteristik durch die vorliegende Erfindung verbessert wird.
- 35
- 40
- 45
- 50

Dritte Ausführungsform

Fig. 26 ist ein Flussdiagramm für ein Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform. Fig. 27 ist ein Zeitsteuerungsdiagramm, das die Zufuhr von Reaktanden während der Erzeugung des Dünnfilms unter Verwendung des ALD-Verfahrens gemäß der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform zeigt. In der folgenden Beschreibung wird die Erzeugung eines Aluminiumoxidfilms als Beispiel genommen.

Die ungepaarte Bindung des Substrats, das ein Siliciumsubstrat sein kann, wird durch Sauerstoff- oder Stickstoffspülen des Substrats 15 unter Verwendung eines oxidieren-

den oder nitrierenden Gases gesättigt (Schritt 41). Das heißt, an jeglichen Stellen, wo Sauerstoff an das Substrat, das ein Siliciumsubstrat sein kann, gebunden werden kann, wird durch Sauerstoff- oder Stickstoffspülen des Substrats 15 unter Verwendung eines oxidierenden oder nitrierenden Gases Sauerstoff an das Substrat gebunden. Das Sauerstoff- oder Stickstoffspülen kann nicht nur unter Verwendung der Vorrichtung zur Erzeugung eines Dünffilms aus einer atomaren Schicht durchgeführt werden, wie sie in Fig. 3 gezeigt ist, sondern auch unter Verwendung von anderen Vorrichtungen. Außerdem kann die ungepaarte Bindung mit Sauerstoff oder Stickstoff verbunden werden, das heißt, an jeglichen Stellen, an denen Sauerstoff oder Stickstoff an das Substrat gebunden werden kann, kann dies nicht nur mittels Durchführen des Sauerstoff- oder Stickstoffspülens, sondern auch mittels Durchführen einer Ozonreinigung und Erzeugung eines Siliciumoxidfilms und eines Siliciumnitridfilms erfolgen. Es ist möglich, ggf. auf die Sauerstoff- oder Stickstoffspülung zu verzichten.

Nach der Bestückung der Reaktionskammer 11 mit dem Substrat 15 wird die Prozesstemperatur der Reaktionskammer 11 zwischen 100°C und 400°C gehalten, vorzugsweise zwischen 300°C und 350°C; und die Prozesstemperatur der Reaktionskammer 11 wird unter Verwendung einer Heizvorrichtung (nicht gezeigt) und einer Pumpe 19 zwischen 1 mTorr und 10.000 mTorr gehalten (Schritt 43). Die Prozessbedingungen werden in den nachfolgenden Schritten aufrechterhalten, sie können jedoch bei Bedarf geändert werden.

Ein erster Reaktand, wie Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$: TMA), wird durch den Gaseinlass A und den Brausekopf 17 während einer ausreichend langen Zeit in die Reaktionskammer 11 injiziert, um die Oberfläche des Substrates zu bedecken, zum Beispiel zwischen 1 ms und 10 s, indem das erste Ventil V1 geöffnet wird, während die Prozessbedingungen aufrechterhalten werden (Schritt 45). Dadurch wird der erste Reaktand in das mit Sauerstoff oder Stickstoff gespülte Siliciumsubstrat chemisorbiert.

Die Reaktionskammer 11 wird ein erstes Mal durch ein Inertgas, wie Argongas, während 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden durch selektives Öffnen des zweiten Ventils V2 gespült, während die Prozessbedingungen aufrechterhalten werden (Schritt 47). Dadurch wird jeglicher erste Reaktand entfernt, der nur physikalisch auf dem Substrat 15 abgelagert ist.

Ein zweiter Reaktand, zum Beispiel oxidierendes Gas, das eine ausgezeichnete Oxidationsleistung aufweist, wie Wasserdampf, wird durch den Brausekopf 17 mittels Öffnen des dritten Ventils V3 in die Reaktionskammer 11 injiziert, während die Prozessbedingungen aufrechterhalten werden (Schritt 49).

Dadurch reagiert der chemisorbierte erste Reaktand mit dem zweiten Reaktanden, wobei ein Dünffilm in Einheiten von atomaren Schichten gebildet wird, das heißt durch chemischen Austausch wird ein Aluminiumoxidfilm gebildet. CH_3 von TMA reagiert nämlich mit H von H_2O , wodurch CH_4 gebildet wird, das entfernt wird. Al von TMA reagiert mit O von H_2O , wodurch Al_2O_3 gebildet wird. Da der Dünffilm aus der atomaren Schicht bei einer Temperatur von 400°C oder weniger gebildet wird, was niedrig ist, wird TMA nicht vollständig zersetzt. Demgemäß bildet eine große Menge an Verunreinigungen, wie Kohlenstoff oder OH, Bindungen in dem Aluminiumoxidfilm.

Jeglicher zweite Reaktand, der nicht mit dem ersten Reaktanden reagierte und in dem Substrat 15 lediglich physisorbiert ist, wird durch einen zweiten Spülvorgang der Reaktionskammer 11 mit Inertgas, wie Argongas, für 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden entfernt, während die Prozessbe-

dingungen aufrechterhalten werden (Schritt 51).

Ein dritter Reaktand zur Entfernung von Verunreinigungen und zum Verbessern der Stöchiometrie des Dünffilms, zum Beispiel ein oxidierendes Gas, wie Ozon, wird durch ein viertes Ventil V4 und den Brausekopf während einer ausreichend langen Zeit in die Reaktionskammer injiziert, um die Oberfläche des Substrats zu bedecken, auf welcher der Dünffilm gebildet wird, zum Beispiel während 1 ms bis 10 s (Schritt 53). Dadurch ist es möglich, Verunreinigungen zu entfernen, wie Kohlenstoff oder OH, die an den Dünffilm in Einheiten von atomaren Schichten gebunden und in diesem enthalten sind, sowie das Problem zu lösen, dass in dem Aluminiumoxidfilm ein Mangel an Sauerstoff vorliegt. Demgemäß ist es möglich, einen Dünffilm mit einer ausgezeichneten Stöchiometrie zu erzielen.

Ein Zyklus, während dem der Dünffilm in Einheiten von atomaren Schichten gebildet wird, wird durch einen dritten Reinigungsvorgang der Reaktionskammer 11 mit einem Inertgas für 0,1 Sekunden bis 100 Sekunden beendet, während die Prozessbedingungen aufrechterhalten werden, wodurch der nicht reagierte, physisorbierte dritte Reaktand entfernt wird (Schritt 55).

Es wird geprüft, ob der Dünffilm in Einheiten von atomaren Schichten, der auf dem Substrat gebildet ist, die richtige Dicke hat, zum Beispiel zwischen 1 nm und 100 nm (Schritt 57). Wenn die Dicke des Dünffilms richtig ist, wird der Prozess der Erzeugung des Dünffilms beendet. Wenn der Dünffilm nicht ausreichend dick ist, werden die Schritte von dem Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden (Schritt 45) bis zu dem Schritt des dritten Spülvorgangs der Reaktionskammer (Schritt 55) zyklisch wiederholt.

In der vorliegenden Ausführungsform wird der Aluminiumoxidfilm unter Verwendung von Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$: TMA) als erstem Reaktanden, Wasserdampf, das ein Oxidgas ist, als zweitem Reaktanden und Ozongas zum Entfernen der Verunreinigungen als drittem Reaktanden gebildet. Es ist jedoch auch möglich, einen Titanitridfilm unter Verwendung von TiCl_4 als erstem Reaktanden, NH_3 als zweitem Reaktanden und Stickstoffgas zum Entfernen von Verunreinigungen und zum Verbessern der Stöchiometrie des Dünffilms als drittem Reaktanden zu bilden.

Des weiteren ist es gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Erzeugung eines Dünffilms aus einer atomaren Schicht möglich, ein einatomiges Oxid, ein zusammengesetztes Oxid, ein einatomiges Nitrid oder ein zusammengesetztes Nitrid statt eines Aluminiumoxidfilms oder eines Titanitridfilms zu bilden. TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , In_2O_3 , RuO_2 und IrO_2 sind Beispiele für einatomige Oxide. SrTiO_3 , PbTiO_3 , SrRuO_3 , CaRuO_3 , $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Sr},\text{Ca})\text{RuO}_3$, mit Sn dotiertes In_2O_3 , mit Fe dotiertes In_2O_3 sowie mit Zr dotiertes In_2O_3 sind Beispiele für zusammengesetzte Oxide. SiN , NbN , ZrN , TiN , TaN , Ya_3N_5 , AlN , GaN , WN sowie BN sind Beispiele für einatomige Nitride. WBN , WSiN , TiSiN , TaSiN , AlSiN sowie AlTiN sind Beispiele für zusammengesetzte Nitride.

Ein durch das erfundungsgemäße Verfahren zur Erzeugung eines Dünffilms unter Verwendung des ALD-Verfahrens gebildeter Film kann an Halbleiterbauelementen angebracht werden. Zum Beispiel kann der Dünffilm als Gate-Oxidschicht, Elektrode eines Kondensators, Ätzstoppfilm, Deckfilm zur Verhinderung einer Reaktion, Antireflexfilm während eines Photolithographieprozesses, Barriermetallfilm, selektiver Depositionsfilm oder metallische Gate-Elektrode verwendet werden.

Fig. 28 ist eine graphische Darstellung, welche die Dicke eines Aluminiumoxidfilms, der durch das Verfahren zur Erzeugung eines Dünffilms aus einer atomaren Schicht gemäß

der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wurde, in Abhängigkeit davon zeigt, wie oft die Schritte des Verfahrens als Zyklus wiederholt werden. Ein Zyklus umfasst die Schritte des Injizierens des ersten Reaktanden in die Reaktionskammer, des Reinigens der Reaktionskammer von dem physisorbierten ersten Reaktanden, des Injizierens des zweiten Reaktanden in die Reaktionskammer, des Reinigens der Reaktionskammer von dem physisorbierten zweiten Reaktanden, des Injizierens des dritten Reaktanden in die Reaktionskammer sowie des Reinigens der Reaktionskammer von dem physisorbierten dritten Reaktanden. Wie in Fig. 28 gezeigt, wird der Aluminiumoxidfilm leicht durch das erfindungsgemäße Verfahren zur atomaren Schichtdeposition gebildet, da der Aluminiumoxidfilm bei jedem Zyklus mit einer Dicke von 0,11 nm aufgewachsen wird und die Dicke des Aluminiumoxidfilms proportional zu der Anzahl an Zyklen linear zunimmt.

Fig. 29 ist eine graphische Darstellung, welche die Gleichförmigkeit eines Aluminiumoxidfilms illustriert, der durch das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wurde. Die x-Achse bezeichnet die Positionen von neun Punkten: dem Mittelpunkt eines Substrates mit acht Inch, vier Punkten, die auf dem Umfang eines Kreises mit einem Durchmesser von 1,75 Inch um 90° beabstandet sind, sowie weiteren vier Punkten, die auf dem Umfang eines Kreises mit einem Durchmesser von 3,5 Inch um 90° voneinander beabstandet sind. Die y-Achse bezeichnet die Dicke des Aluminiumoxidfilms. Wie in Fig. 29 gezeigt, ist die Gleichförmigkeit des Aluminiumoxidfilms über das Substrat von acht Inch hinweg ausgezeichnet.

Die Fig. 30A und 30B sind graphische Darstellungen zur Analysierung der Aluminium-Spitzenwerte von Aluminiumoxidfilmen unter Verwendung von XPS, die durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wurden. Speziell bezeichnet die x-Achse die Bindungsenergie, und die y-Achse bezeichnet den Elektronenzählerwert. In dem herkömmlichen Aluminiumoxidfilm tritt eine große Menge an Al-Al-Bindungen auf, wie in Fig. 30A gezeigt. In dem erfindungsgemäßen Aluminiumoxidfilm treten nahezu keine Al-Al-Bindungen auf, und Al-O-Bindungen sind am auffallendsten, wie in Fig. 30B gezeigt. Demgemäß ist zu erkennen, dass die Stöchiometrie des erfindungsgemäßen Aluminiumoxidfilms ausgezeichnet ist.

Die Fig. 31A und 31B sind graphische Darstellungen zur Analysierung der Kohlenstoff-Spitzenwerte von Aluminiumoxidfilmen unter Verwendung von XPS, die durch die herkömmliche Technologie beziehungsweise das Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung des ALD-Verfahrens gemäß der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wurden. Speziell bezeichnet die x-Achse die Bindungsenergie, und die y-Achse bezeichnet den Elektronenzählerwert. In dem herkömmlichen Aluminiumoxidfilm ist ein Kohlenstoff-Spitzenwert gezeigt, wie in Fig. 31A, was bedeutet, dass in dem Aluminiumoxidfilm eine große Menge an Kohlenstoff enthalten ist. In dem erfindungsgemäßen Aluminiumoxidfilm ist in Fig. 31B kein Kohlenstoff-Spitzenwert gezeigt. Daher ist es gemäß der Erfindung möglich, einen Aluminiumoxidfilm zu erhalten, in dem Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, reduziert sind.

Vierte Ausführungsform

Fig. 32 ist ein Flussdiagramm für ein Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms aus einer atomaren Schicht gemäß einer vierten erfindungsgemäßen Ausführungsform. In Fig.

32 bezeichnen die Bezugssymbole, die identisch mit jenen von Fig. 22 sind, identische Schritte.

Die vierte Ausführungsform der Erfindung stellt eine Kombination der zweiten Ausführungsform und der dritten Ausführungsform dar. Speziell ist die vierte Ausführungsform die gleiche wie die zweite und die dritte Ausführungsform, mit der Ausnahme, dass die Reaktionskammer ein vierter Mal gespült wird (Schritt 36b), nachdem ein vierter Reaktand, zum Beispiel ein oxidierendes Gas, wie Ozongas, zur Entfernung von Verunreinigungen und zum Verbessern der Stöchiometrie des Dünnfilms durch das dritte Ventil V3 und der Brausekopf 17 während einer ausreichend langen Zeit, um die Oberfläche des Substrates zu bedecken, auf dem der Dünnfilm gebildet wird, zum Beispiel während 1 ms bis 10 s, in die Reaktionskammer injiziert wird, wie in der dritten Ausführungsform (Schritt 36a), nachdem die Reaktionskammer in der zweiten Ausführungsform ein drittes Mal gereinigt wurde.

Dadurch ist es möglich, Verunreinigungen zu entfernen, wie gebundenen Kohlenstoff oder OH-Bindungen, die in dem Metalloxidfilm in Einheiten von atomaren Schichten enthalten sind, und das Problem zu lösen, dass in dem Metalloxidfilm ein Sauerstoffmangel herrscht, um so einen äußerst reinen Dünnfilm zu erhalten. Das heißt, gemäß der Erfindung ist es möglich, einen Dünnfilm mit gewünschter Qualität zu erhalten und die Dichte von Verunreinigungen zu minimieren, indem die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass die hauptsächlichen Reaktanden miteinander reagieren, bevor oder nachdem sie injiziert wurden. Somit können von den hauptsächlichen Reaktanden verschiedene Verunreinigungen des Dünnfilms entfernt werden, und die Qualität des Dünnfilms kann durch eine vollständige Reaktion bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Dünnfilmerzeugung durch atomare Schichtdeposition (ALD) verbessert werden.

Wie vorstehend erwähnt, wird in dem Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der Ligand des ersten Reaktanden A aufgrund einer Differenz in der Bindungsenergie separiert, ohne dass sich ein Radikal von dem zweiten Reaktanden B zu dem ersten Reaktanden A bewegt. Durch die Verbindung von Liganden wird ein leicht flüchtiges Gasphasenmaterial gebildet, und das Gasphasenmaterial wird durch Spülen entfernt. Als Ergebnis hiervon ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens möglich, die in einem Dünnfilm durch Subreaktionen erzeugten Verunreinigungen zu reduzieren, da keine Bewegung der Radikale auftritt.

In dem Verfahren zur Erzeugung eines dünnen Metall-oxids unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es möglich, die Erzeugung von Nebenprodukten, wie Hydroxid, in dem Metalloxidfilm zu verhindern, indem die absolute Menge des ersten Reaktanden durch vorheriges Reagieren des ersten Reaktanden mit einem zweiten Reaktanden reduziert wird, der kein Hydroxid enthält, und dann der erste Reaktand mit einem dritten Reaktanden reagiert wird, der ein Hydroxid enthält. Zum Beispiel ist es möglich, einen Aluminiumoxidfilm zu bilden, in welchem die absolute Menge an Hydroxid gering ist, indem die absolute Menge an Trimethylaluminium durch vorheriges Reagieren von Trimethylaluminium mit N₂O reduziert wird, das kein Hydroxid enthält, und dann das Trimethylaluminium mit Wasserdampf reagiert wird.

Außerdem wird in dem Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ein dritter Reaktand zur Entfernung der Verunreinigungen und

zur Verbesserung der Stöchiometrie des Dünnfilms in die Reaktionskammer injiziert, und die Reaktionskammer wird von dem dritten Reaktanden gereinigt, wenn das Verfahren zur atomaren Schichtdeposition verwendet wird. Dadurch ist es möglich, einen Dünnfilm mit einer ausgezeichneten Stöchiometrie zu erhalten, der keine Verunreinigungen ent-hält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines Verfahrens zur atomaren Schichtdeposition (ALD), gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Injizieren eines ersten Reaktanden, der eine den Dünnfilm bildende Atomsorte sowie einen Liganden beinhaltet, in eine Reaktionskammer, die ein Substrat beinhaltet, so dass der erste Reaktand in das Substrat chemisorbiert wird.
- Entfernen von jeglichem ersten Reaktanden, der in das Substrat lediglich physisorbiert ist, indem die Reaktionskammer mit Inertgas gespült wird, und
- Bilden eines Dünnfilms in Einheiten von atomaren Schichten durch eine chemische Reaktion zwischen der den Dünnfilm bildenden Atomsorte und einem zweiten Reaktanden, dessen Bindungsenergie bezüglich der den Dünnfilm bildenden Atomsorte größer als die Bindungsenergie des Liganden bezüglich der den Dünnfilm bildenden Atomsorte ist, indem der zweite Reaktand in die Reaktionskammer injiziert und der Ligand ohne Erzeugen von Nebenprodukten entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktand $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ist und der zweite Reaktand ein aktiviertes oxidierendes Agens ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das aktivierte oxidierende Agens aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus O_3 , O_2 -Plasma und N_2O -Plasma besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt zum Entfernen von jeglichem physisorbierten zweiten Reaktanden durch Spülen der Kammer mit Inertgas nach dem Schritt des Injizierens des zweiten Reaktanden umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte von dem Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden bis zu dem Schritt des Entfernens von jeglichem physisorbierten zweiten Reaktanden nach Bedarf einmal oder mehrere Male wiederholt werden.

6. Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Injizieren eines ersten Reaktanden in eine Reaktionskammer, die ein Substrat beinhaltet, so dass der erste Reaktand in das Substrat chemisch adsorbiert wird,
- Entfernen von jeglichem ersten Reaktanden, der in das Substrat lediglich physisorbiert ist, indem die Reaktionskammer mit Inertgas gespült wird,
- chemisches Austauschen des chemisorbierten ersten Reaktanden, um einen Film aus einer atomaren Metall-Sauerstoff-Schicht zu bilden, indem ein zweiter Reaktand, der kein Hydroxid enthält, in die Reaktionskammer injiziert wird,

- Entfernen von jeglichem physisorbierten zweiten Reaktanden durch Spülen der Reaktionskammer mit Inertgas und
 - Bilden eines Metalloxidfilms in Einheiten von atomaren Schichten, während die Erzeugung eines Hydroxids verhindert wird, indem ein dritter Reaktand in die Reaktionskammer injiziert wird, wodurch der verbliebene chemisorbierte erste Reaktand chemisch ausgetauscht wird, um weiter zur Erzeugung der atomaren Metall-Sauerstoff-Schicht beizutragen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktand ein Metallreaktand ist, der zweite Reaktand, der kein Hydroxid enthält, N_2O , O_2 , O_3 oder CO_2 ist und der dritte Reaktand ein oxidierendes Gas ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Reaktionskammer von dem Schritt des Injizierens der ersten Reaktanden bis zu dem Schritt des Injizierens des dritten Reaktanden zwischen 100°C und 400°C gehalten wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxidfilm aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Al_2O_3 -Film, einem TiO_2 -Film, einem ZrO_2 -Film, einem HfO_2 -Film, einem Ta_2O_5 -Film, einem Nb_2O_6 -Film, einem CeO_2 -Film, einem Y_2O_3 -Film, einem SiO_2 -Film, einem In_2O_3 -Film, einem RuO_2 -Film, einem IrO_2 -Film, einem SrTiO_3 -Film, einem PbTiO_3 -Film, einem SrRuO_3 -Film, einem CaRuO_3 -Film, einem $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Film, einem $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Film, einem $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Film, einem $(\text{Sr},\text{Ca})\text{RuO}_3$ -Film, einem $(\text{Ba},\text{Sr})\text{RuO}_3$ -Film, einem mit Sn dotierten In_2O_3 (ITO)-Film sowie einem mit Zr dotierten In_2O_3 -Film besteht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die ungepaarte Bindung der Oberfläche des Substrats durch Injizieren eines oxidierenden Gases vor dem Injizierens des ersten Reaktanden abgesättigt wird, wenn das Substrat ein Siliciumsubstrat ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, weiter dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt zum Entfernen von jeglichem physisorbierten dritten Reaktanden durch Spülen der Reaktionskammer mit Inertgas nach dem Schritt des Injizierens des dritten Reaktanden in die Reaktionskammer umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 11, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte vom Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden bis zum Schritt des Entfernens von jeglichem physisorbierten dritten Reaktanden nach Bedarf einmal oder mehrere Male wiederholt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11, weiter dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt zum Injizieren eines vierten Reaktanden zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Verbesserung der Stöchiometrie des Metalloxidfilms in die Reaktionskammer nach dem Schritt des Entfernens des physisorbierten dritten Reaktanden umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der vierte Reaktand Ozongas ist.

15. Verfahren zur Erzeugung eines Dünnfilms unter Verwendung eines ALD-Verfahrens, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Injizieren eines ersten Reaktanden in eine Reaktionskammer, die mit einem Substrat bestückt ist, so dass der erste Reaktand in das Substrat chemisch adsorbiert wird,

- Entfernen von jeglichem ersten Reaktanden, der in das Substrat lediglich physisorbiert ist, indem die Reaktionskammer mit Inertgas gespült wird,
 - Bilden eines Dünnfilms in Einheiten von atomaren Schichten durch Injizieren eines zweiten Reaktanden in die Reaktionskammer und chemisches Austauschen des ersten Reaktanden, um weiter zur Erzeugung des zweiten Reaktanden beizutragen, 5
 - Entfernen von jeglichem physisorbierten zweiten Reaktanden durch Spülen der Reaktionskammer mit Inertgas, und
 - Injizieren eines dritten Reaktanden zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Verbesserung der Stöchiometrie des Dünnfilms in die Reaktionskammer, in welcher der Dünnfilm gebildet wird. 10
16. Verfahren nach Anspruch 15, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktand ein Metallreaktand und der zweite und der dritte Reaktand oxidierende Gase sind. 20
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der Dünnfilm ein Metalloxidfilm ist, der aus einem einatomigen Oxid oder einem zusammengesetzten Oxid besteht. 25
18. Verfahren nach Anspruch 17, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das einatomige Oxid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_6 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_6 , CeO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , In_2O_3 , RuO_2 30 und IrO_2 besteht.
19. Verfahren nach Anspruch 17, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das zusammengesetzte Oxid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus SrTiO_3 , PbTiO_3 , SrRuO_3 , CaRuO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, 35 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$, mit Sn dotiertes In_2O_3 , mit Fe dotiertes In_2O_3 sowie mit Zr dotiertes In_2O_3 besteht.
20. Verfahren nach Anspruch 15, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktand ein Metallreaktand und der zweite und der dritte Reaktand nitrierende Gase sind. 40
21. Verfahren nach Anspruch 15 oder 20, weiter dadurch gekennzeichnet, dass der Dünnfilm ein Metallnitridfilm ist, der aus einem einatomigen Nitrid oder einem zusammengesetzten Nitrid besteht. 45
22. Verfahren nach Anspruch 21, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das einatomige Nitrid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus SiN , NbN , ZrN , TiN , TaN , $\text{Y}_{2,3}\text{N}_5$, AlN , GaN , WN sowie BN besteht. 50
23. Verfahren nach Anspruch 21, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das zusammengesetzte Nitrid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus WBN , WSiN , TiSiN , TaSiN , AlSiN sowie AlTiN besteht.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, 55 weiter dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt zum Entfernen von jeglichem physisorbierten dritten Reaktanden durch Spülen der Reaktionskammer mit Inertgas nach dem Schritt des Injizierens des dritten Reaktanden umfasst.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die ungepaarte Bindung der Oberfläche des Substrats durch Injizieren eines oxidierenden oder nitrierenden Gases vor dem Injizieren des ersten Reaktanden abgesättigt wird, wenn 60 das Substrat ein Siliciumsubstrat ist.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur

der Reaktionskammer von dem Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden bis zum Schritt des Injizierens des dritten Reaktanden zwischen 100°C und 400°C gehalten wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte von dem Schritt des Injizierens des ersten Reaktanden bis zum Schritt des Entfernen des physisorbierten dritten Reaktanden bei Bedarf einmal oder mehrere Male wiederholt werden.

Hierzu 23 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

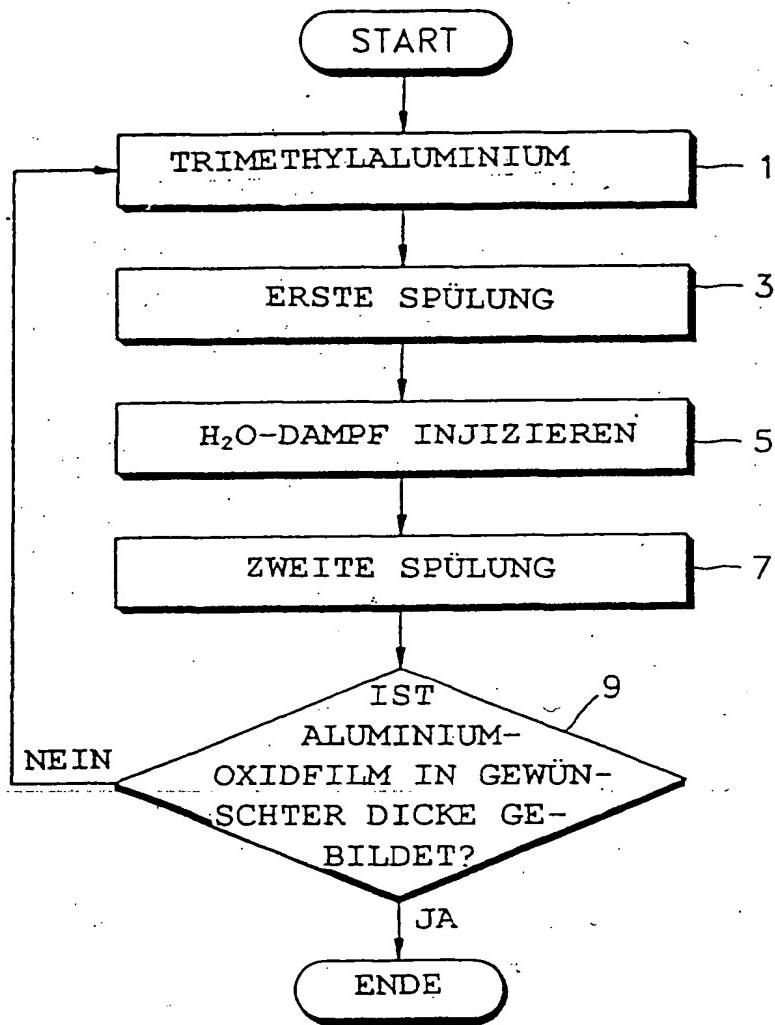
FIG. 1
(STAND DER TECHNIK)

FIG. 2A
(STAND DER TECHNIK)

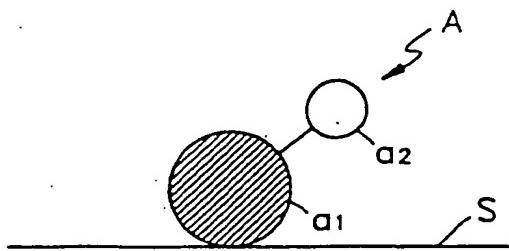


FIG. 2B
(STAND DER TECHNIK)

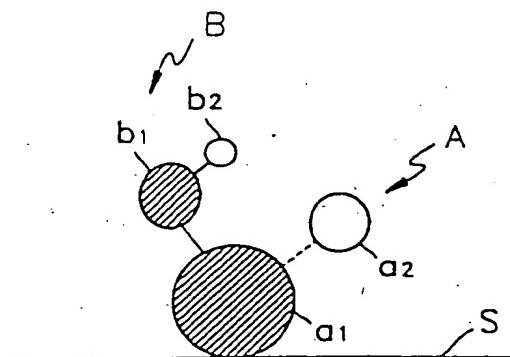


FIG. 2C
(STAND DER TECHNIK)

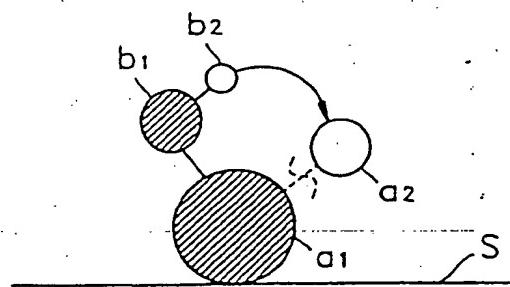


FIG. 2D
(STAND DER TECHNIK)

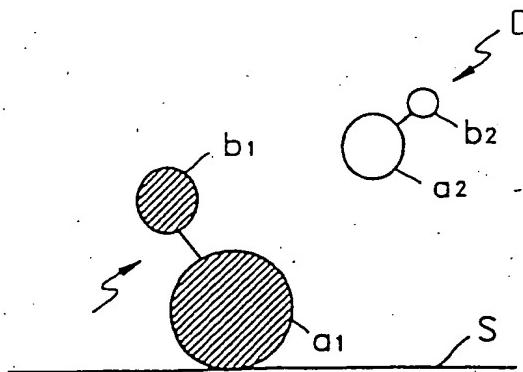


FIG. 3

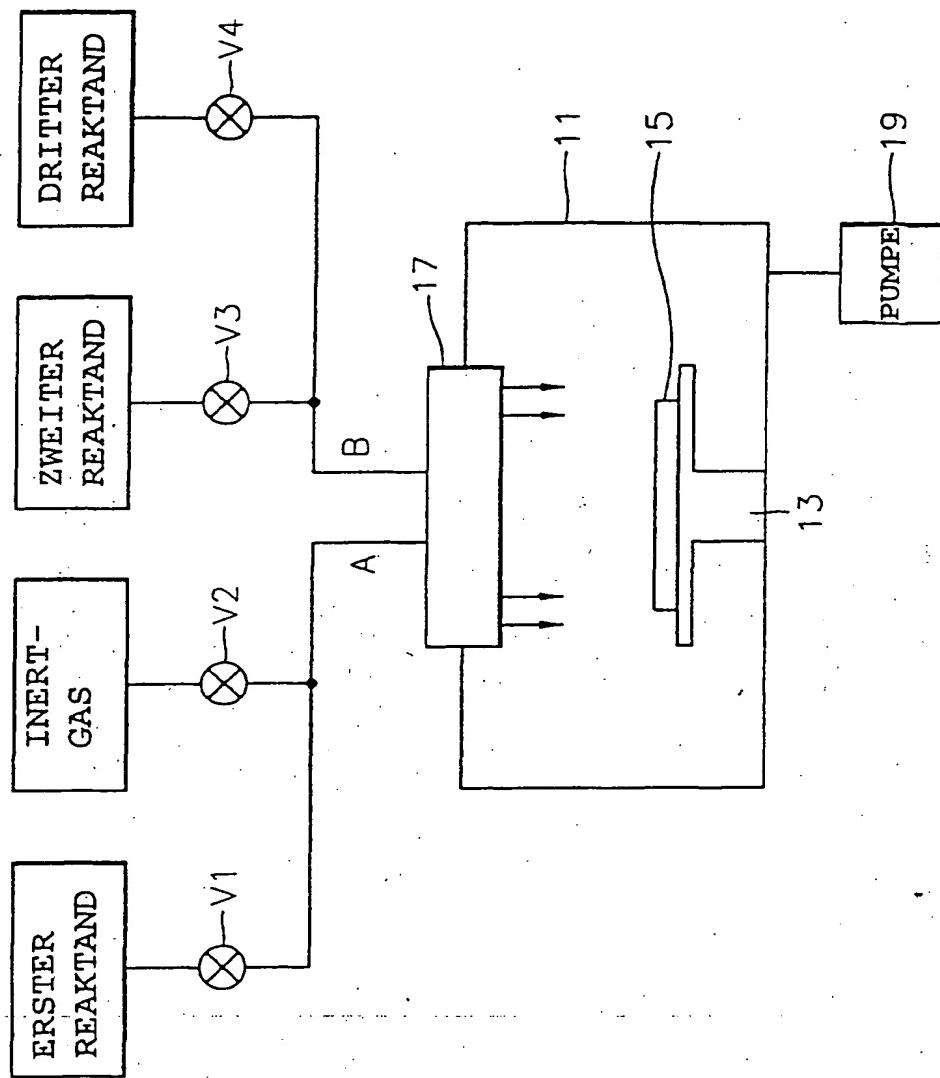


FIG. 4A

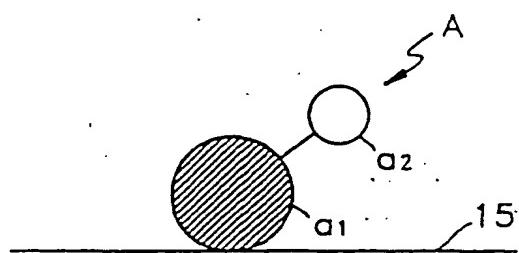


FIG. 4B

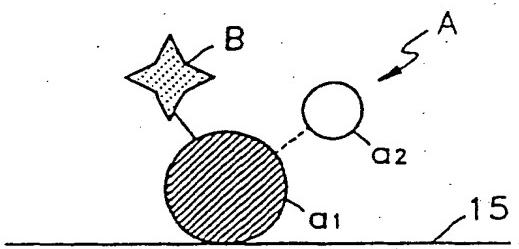


FIG. 4C

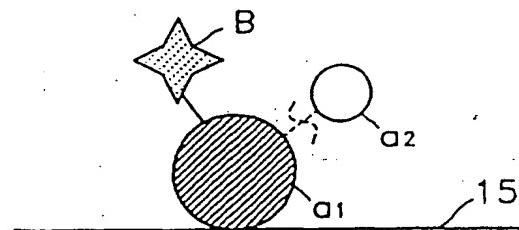


FIG. 4D

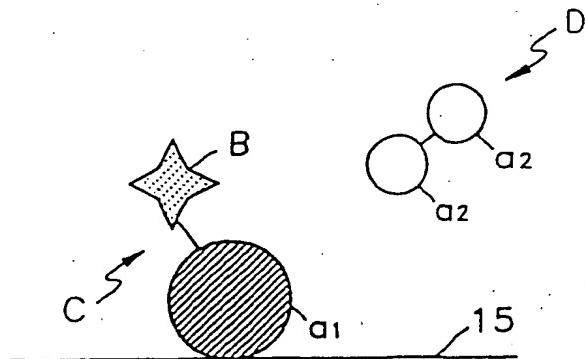


FIG. 5

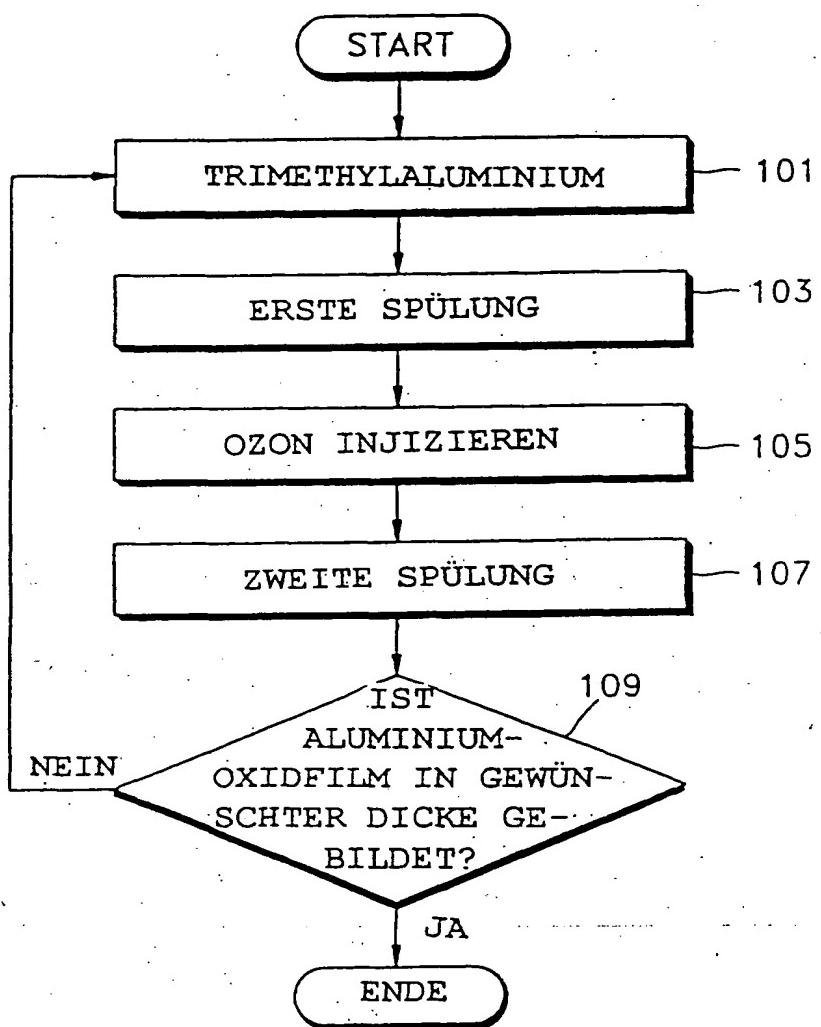


FIG. 6A

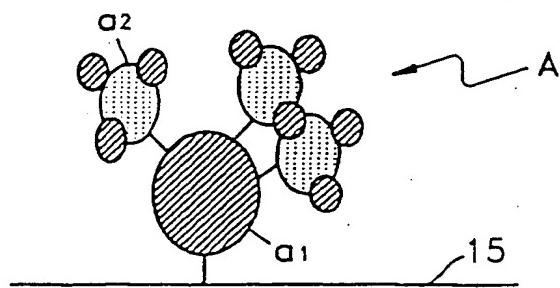


FIG. 6B

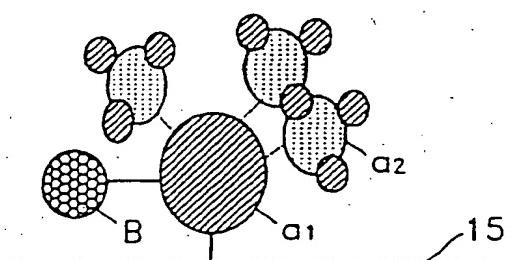


FIG. 6C

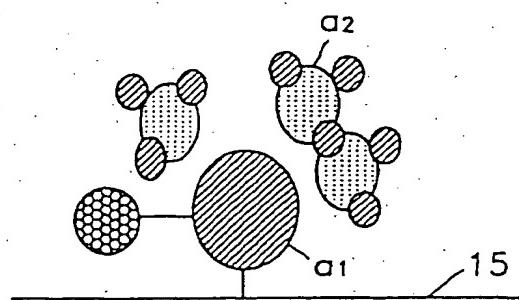


FIG. 6D

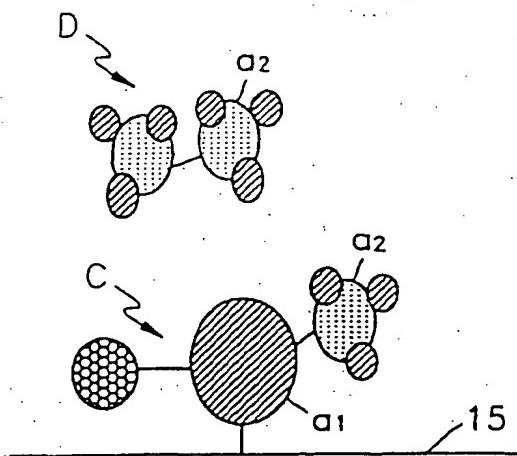


FIG. 7

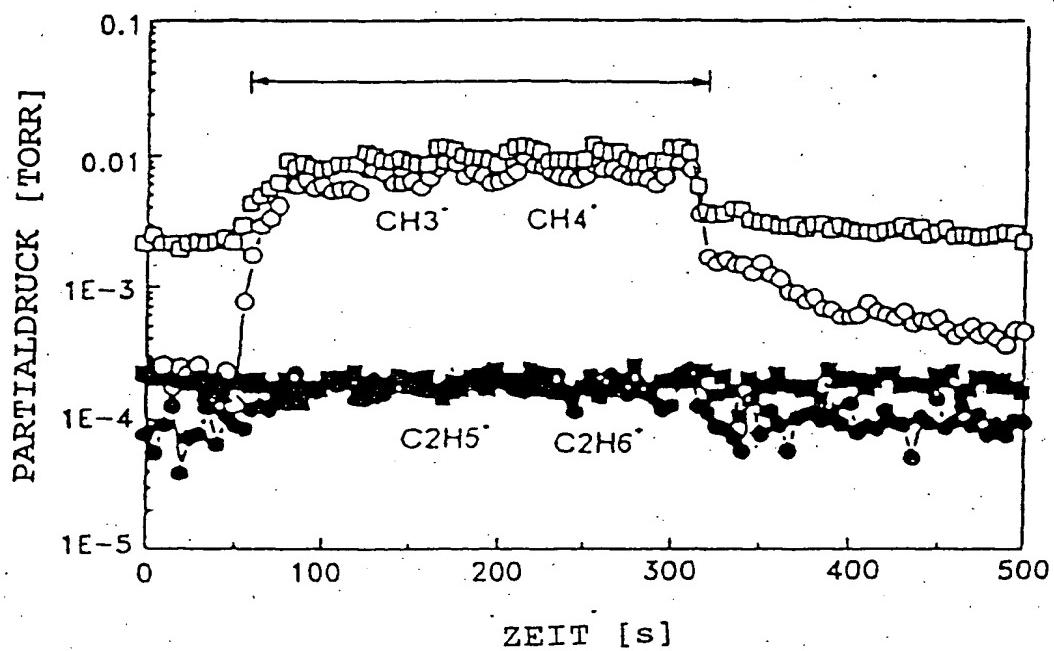


FIG. 8

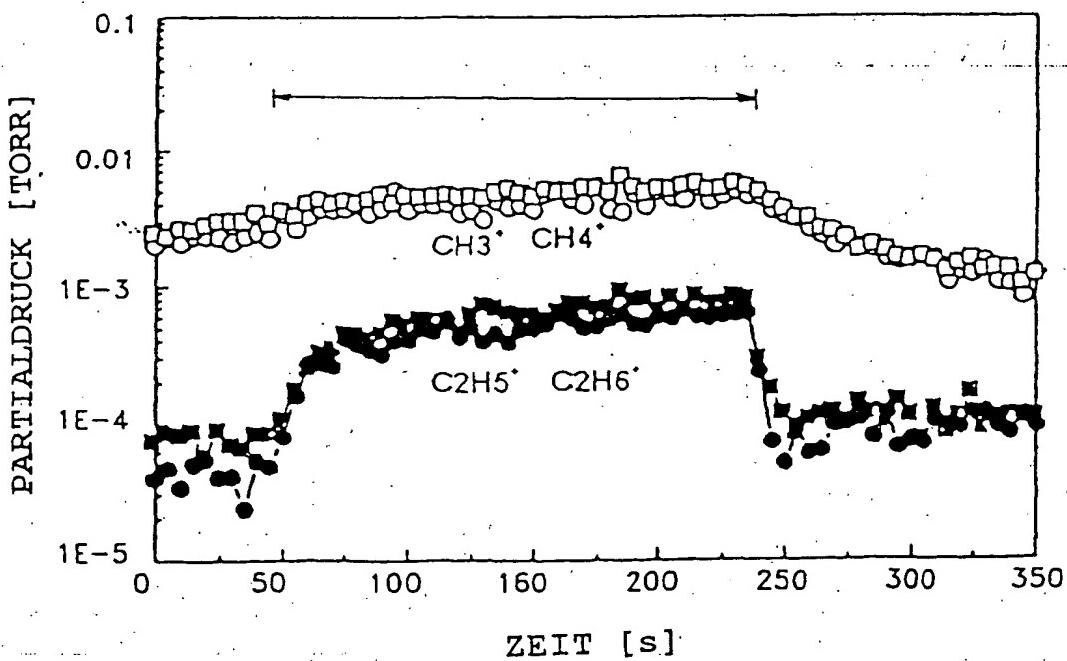


FIG. 9

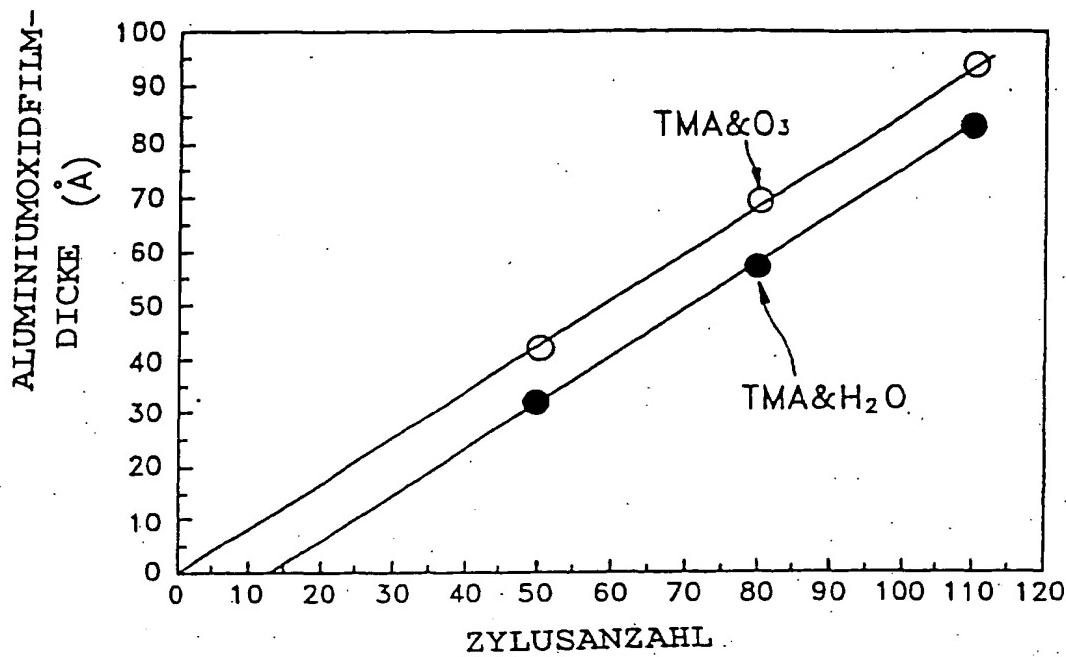


FIG. 10

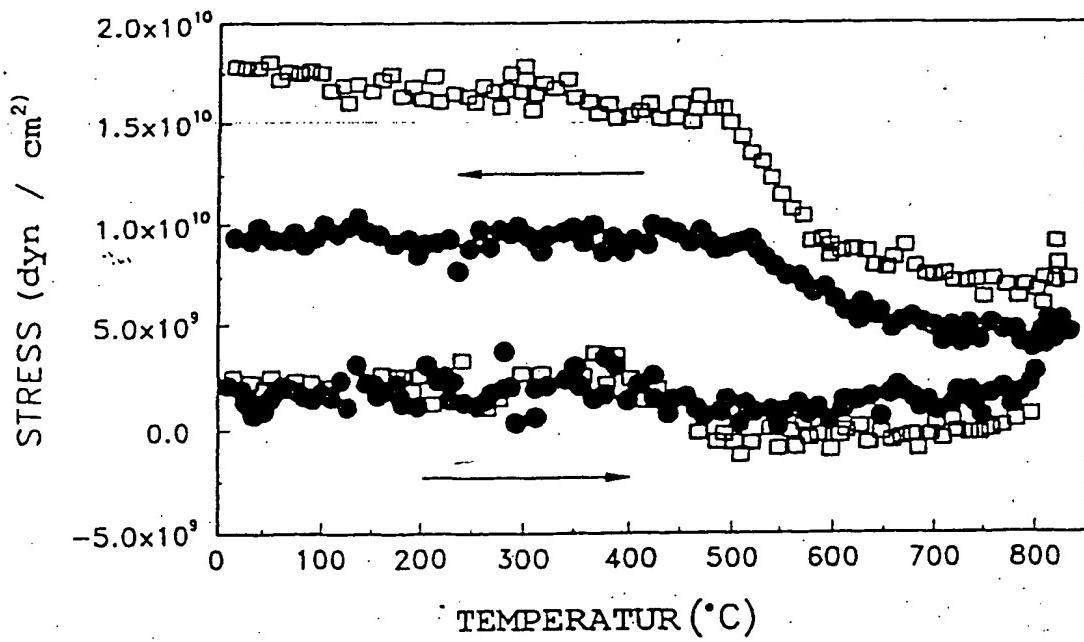


FIG. 11

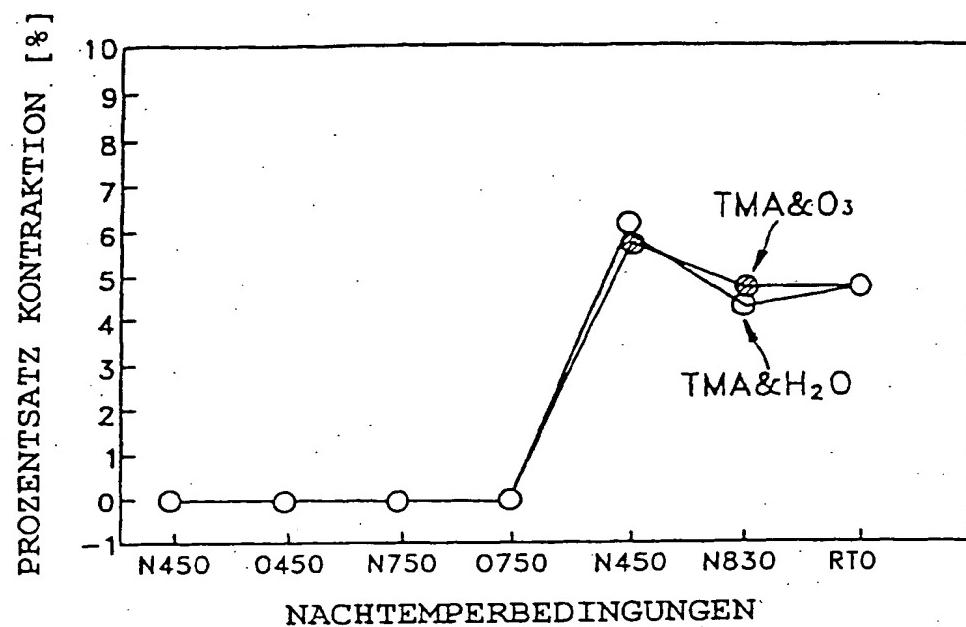


FIG. 12

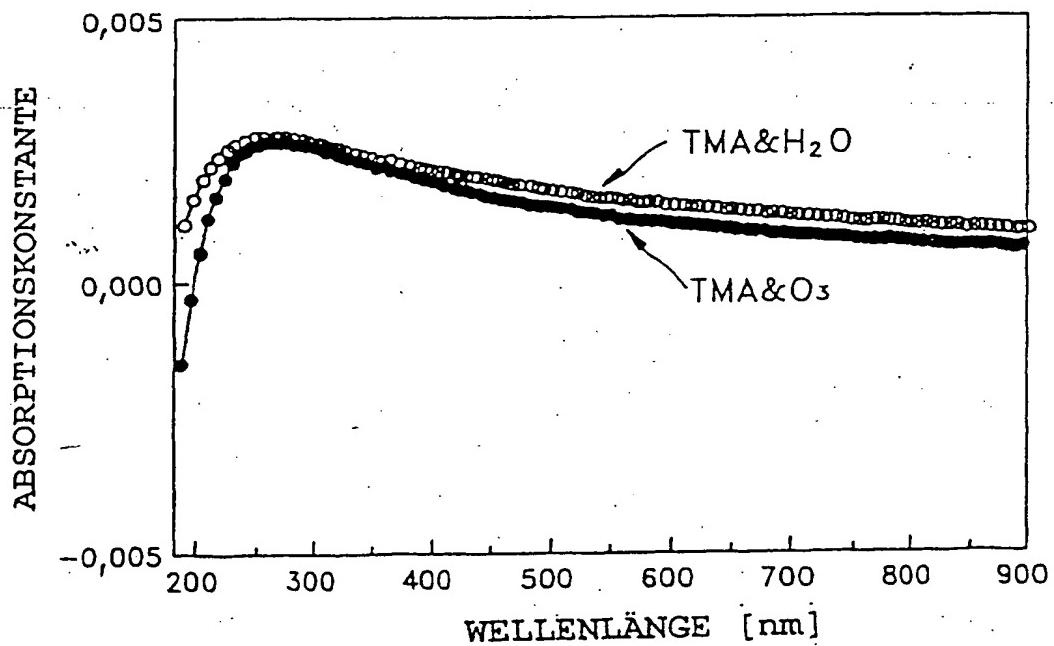


FIG. 13

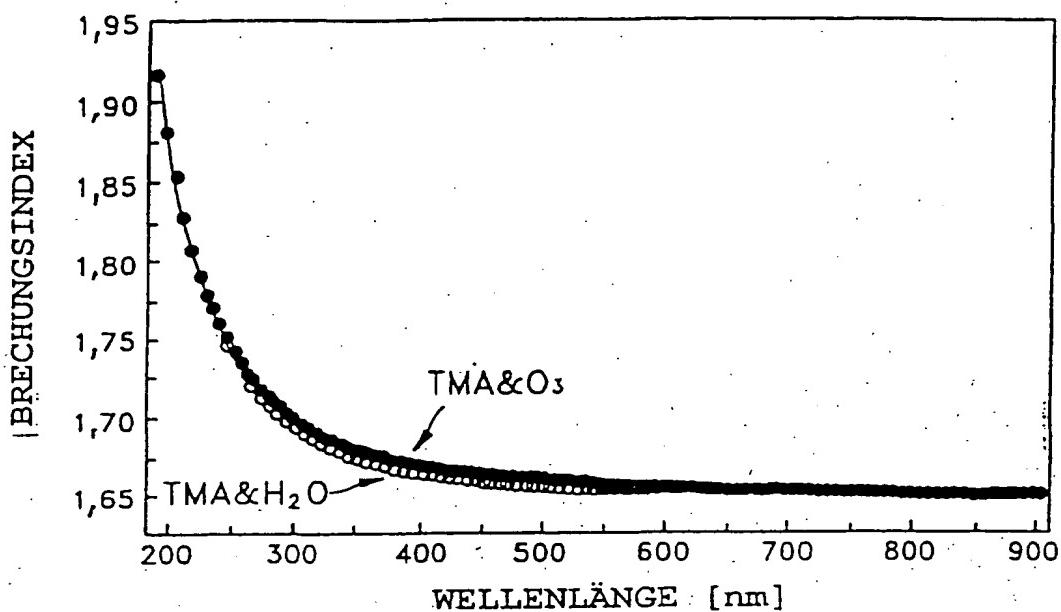


FIG. 14

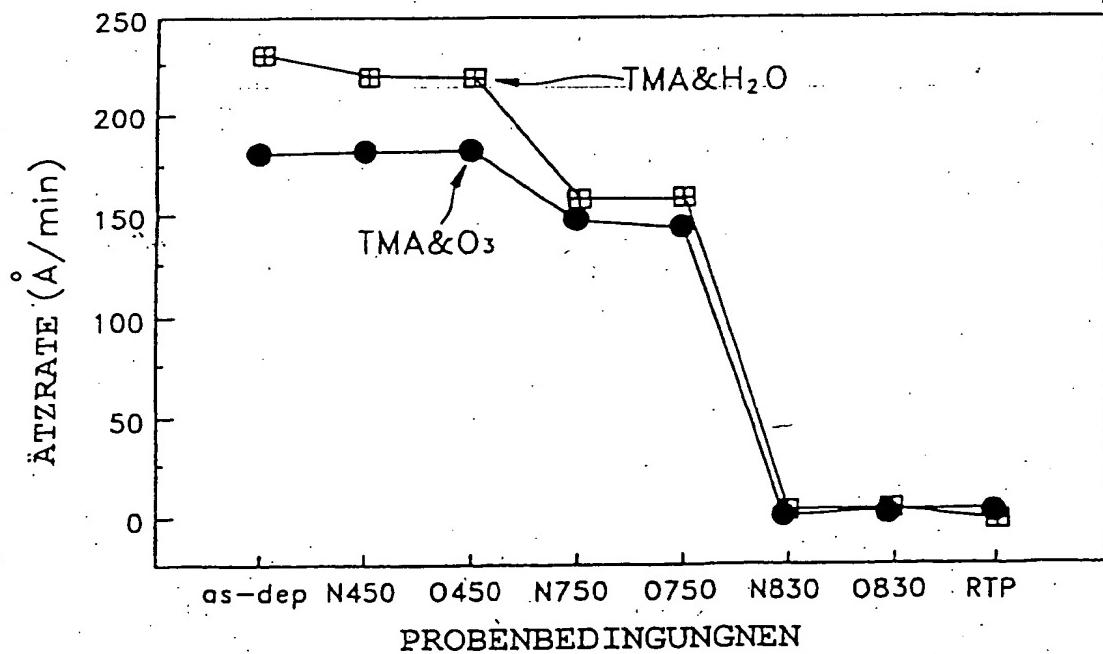


FIG. 15

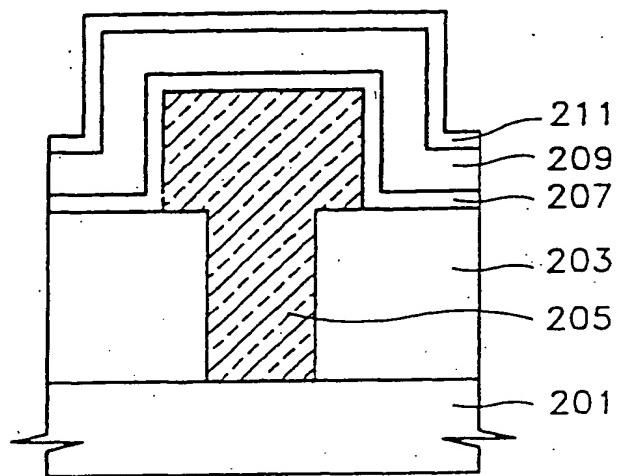


FIG. 16

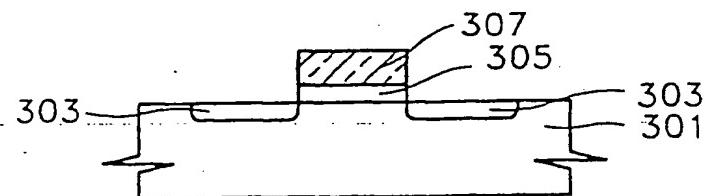


FIG. 17

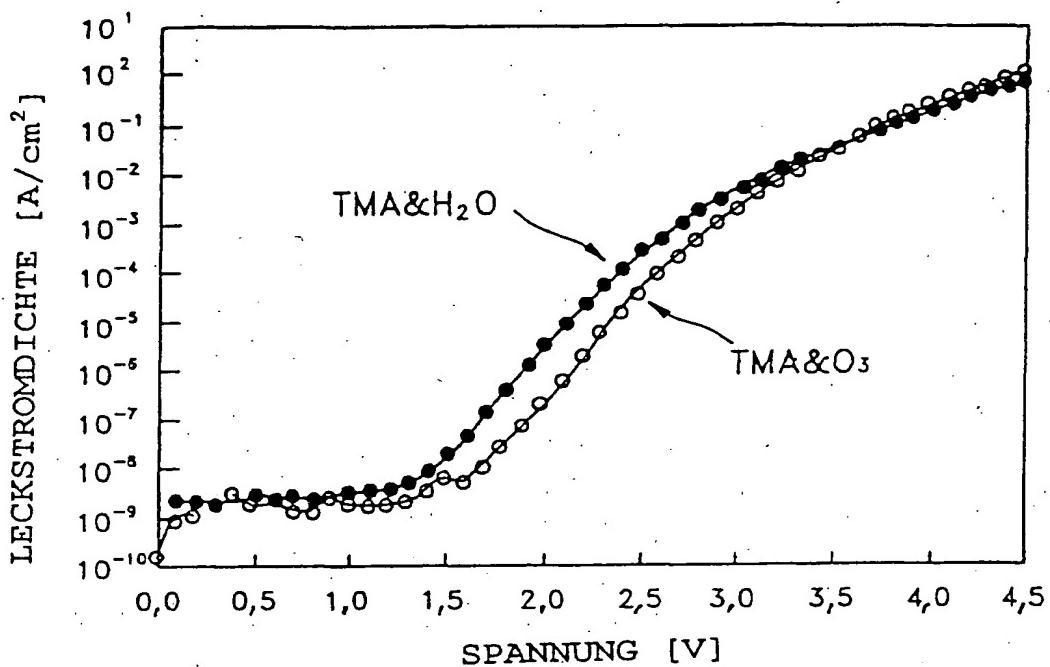


FIG. 18

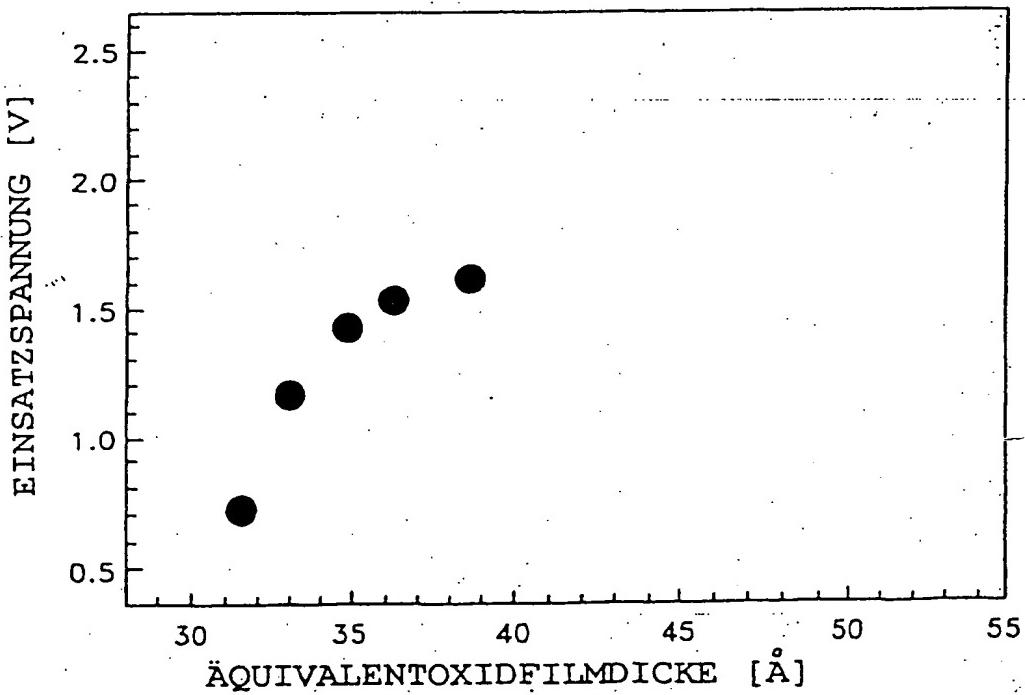


FIG. 19

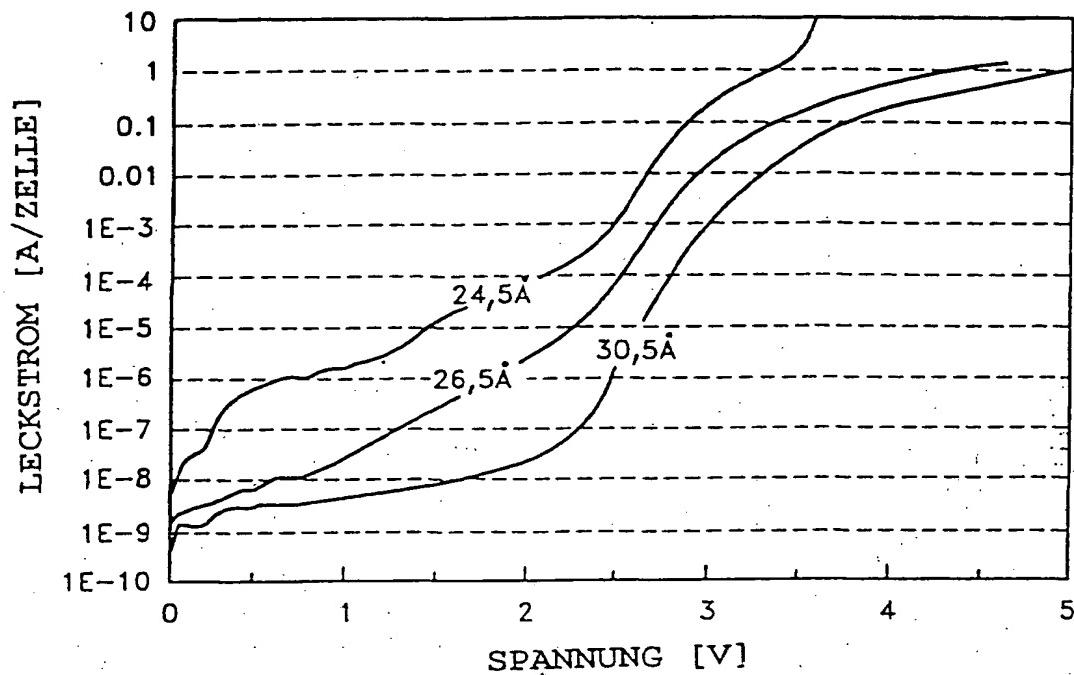


FIG. 20

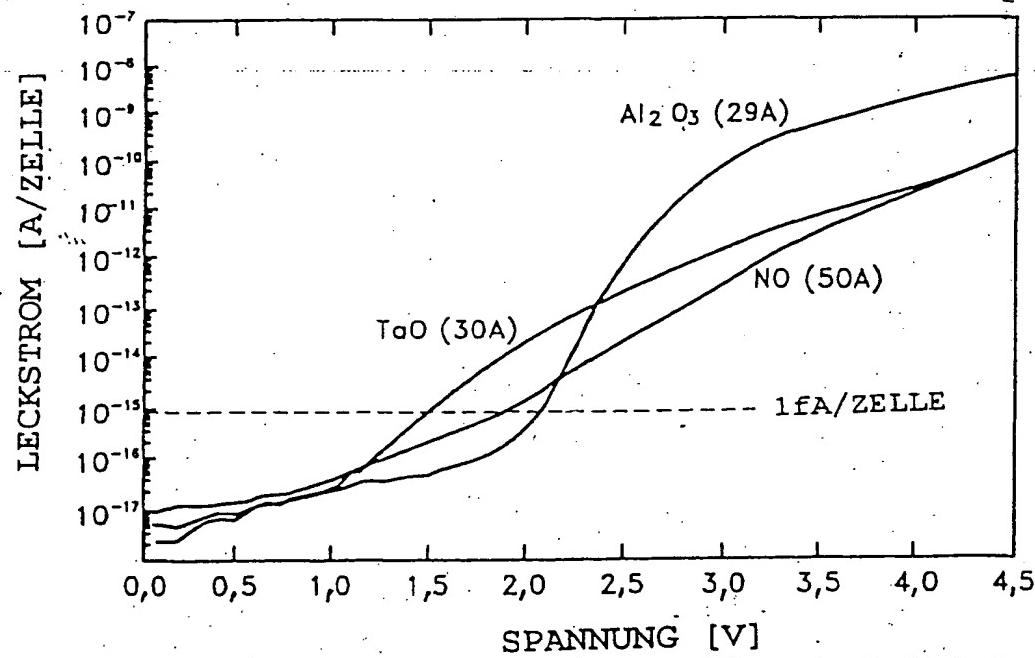


FIG. 21A

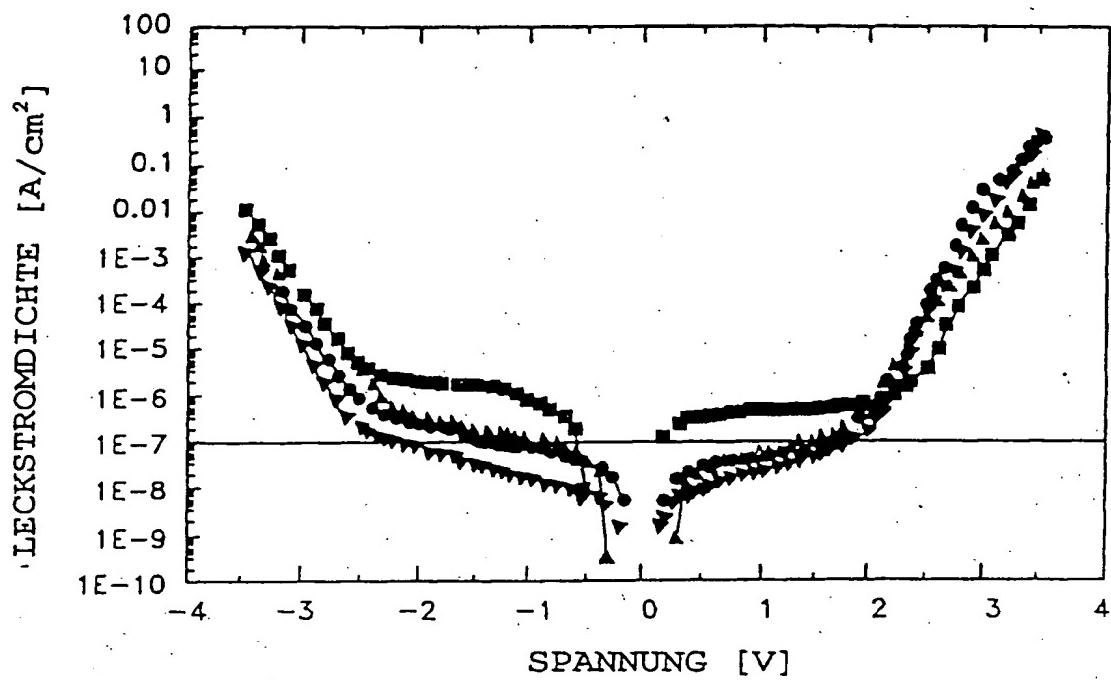


FIG. 21B

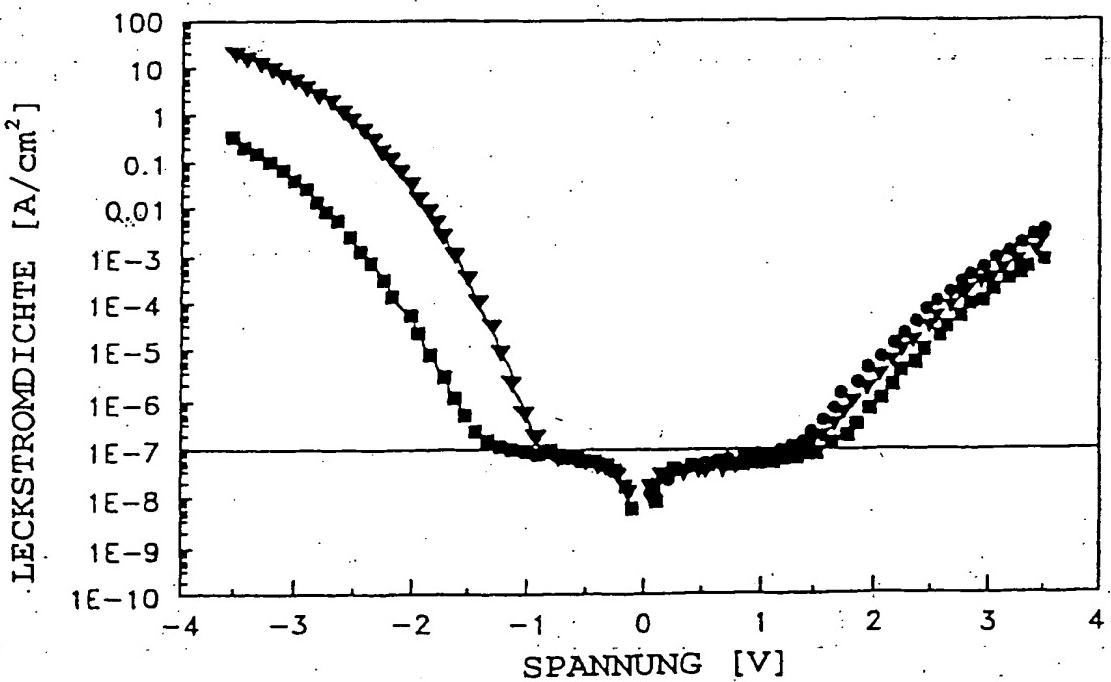


FIG. 22

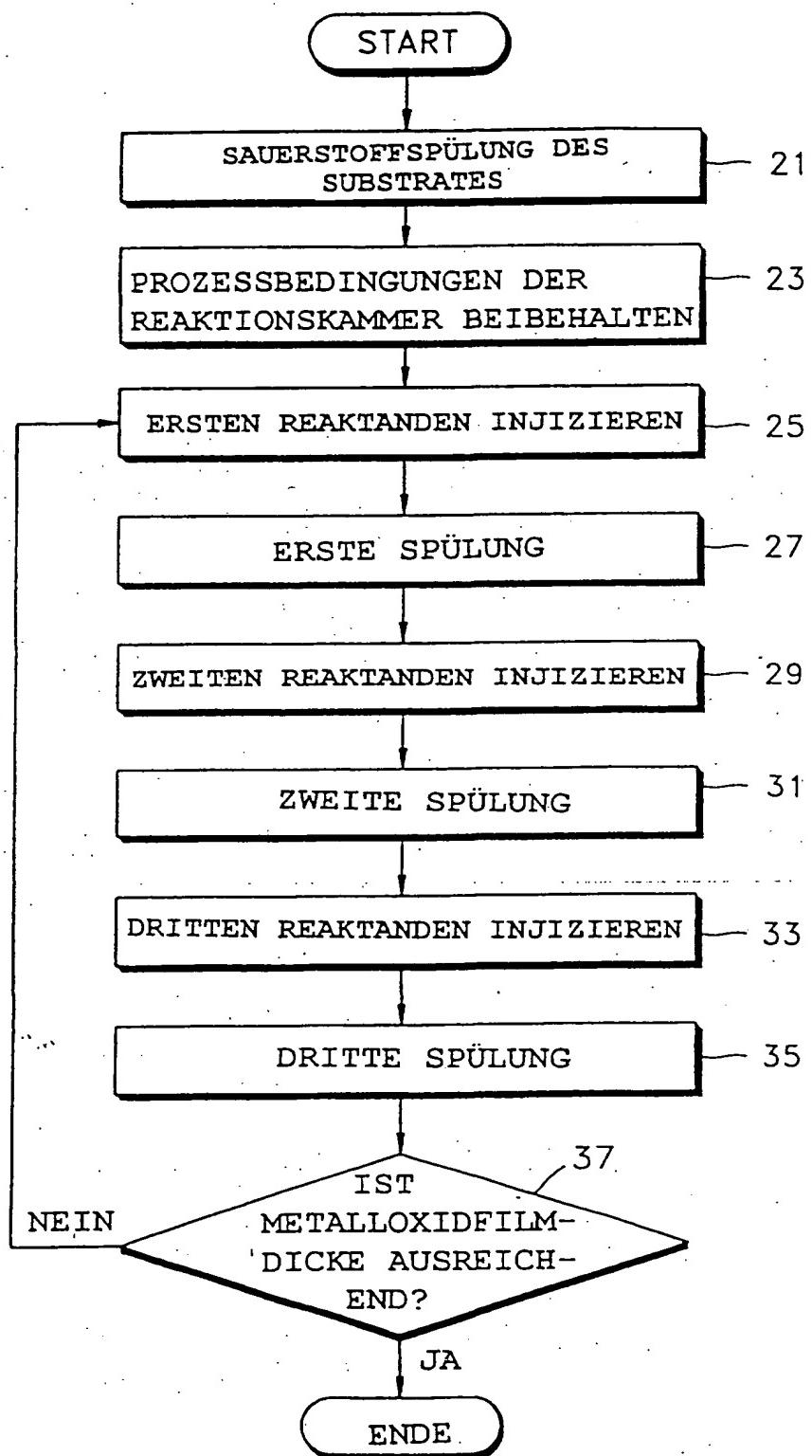


FIG. 23A

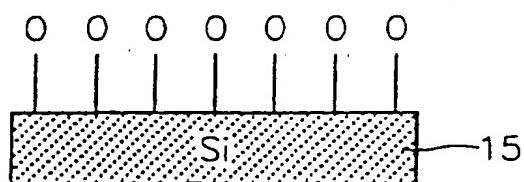


FIG. 23B

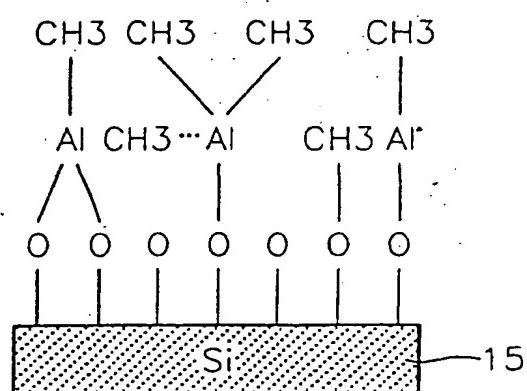


FIG. 23C

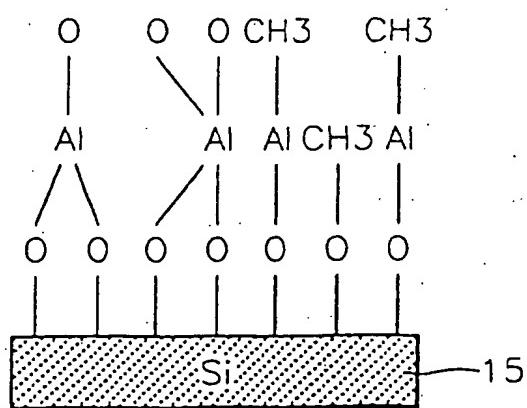


FIG. 23D

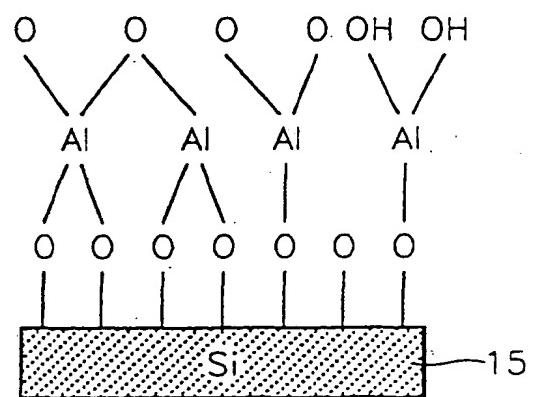


FIG. 24

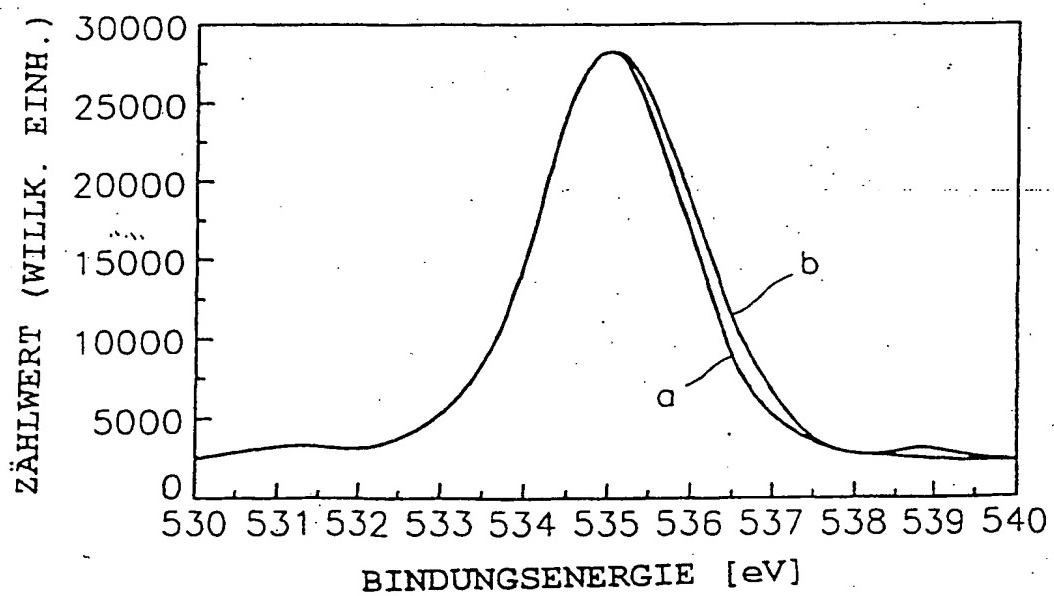


FIG. 25A

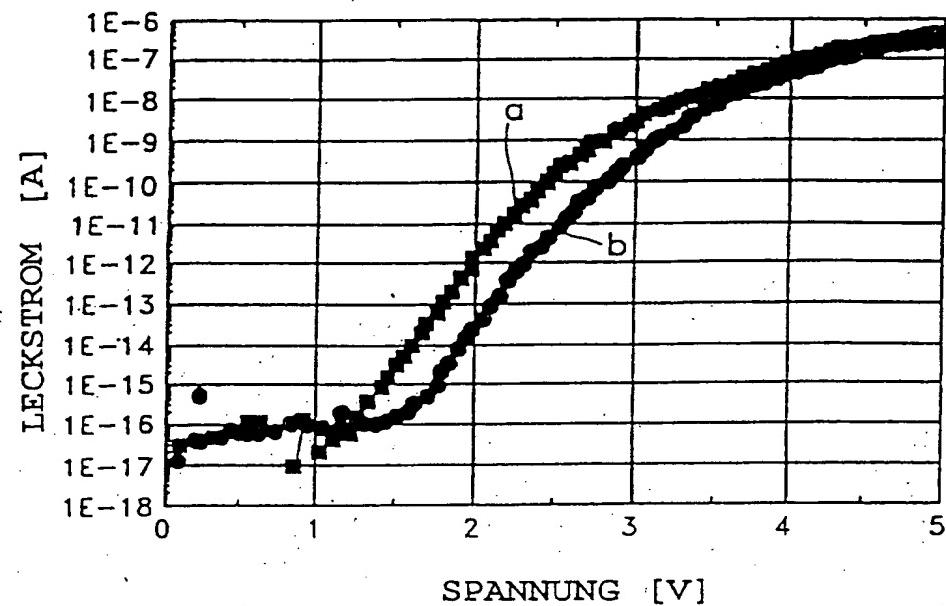


FIG. 25B

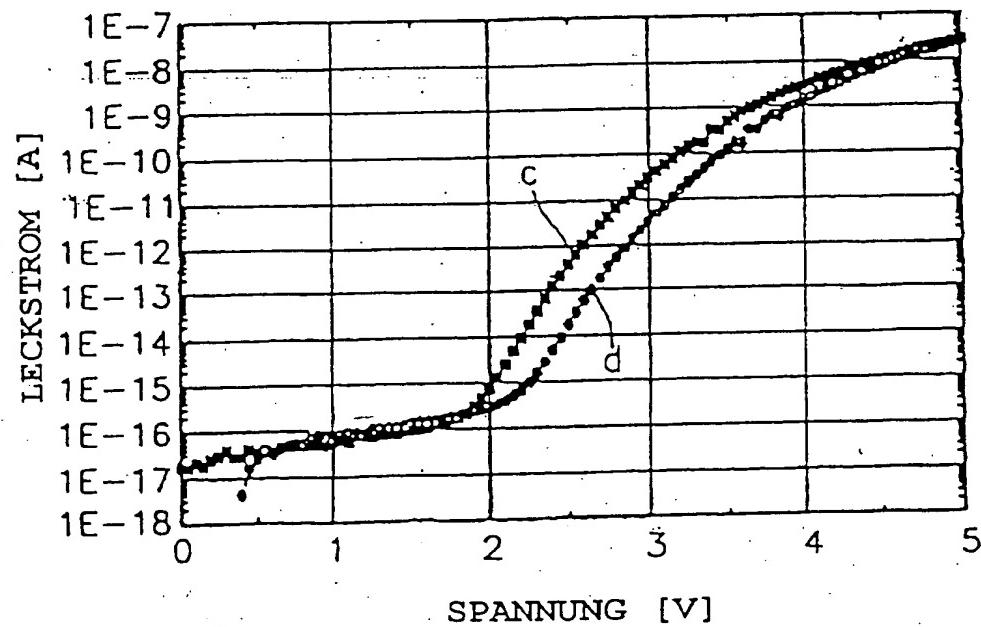


FIG. 26

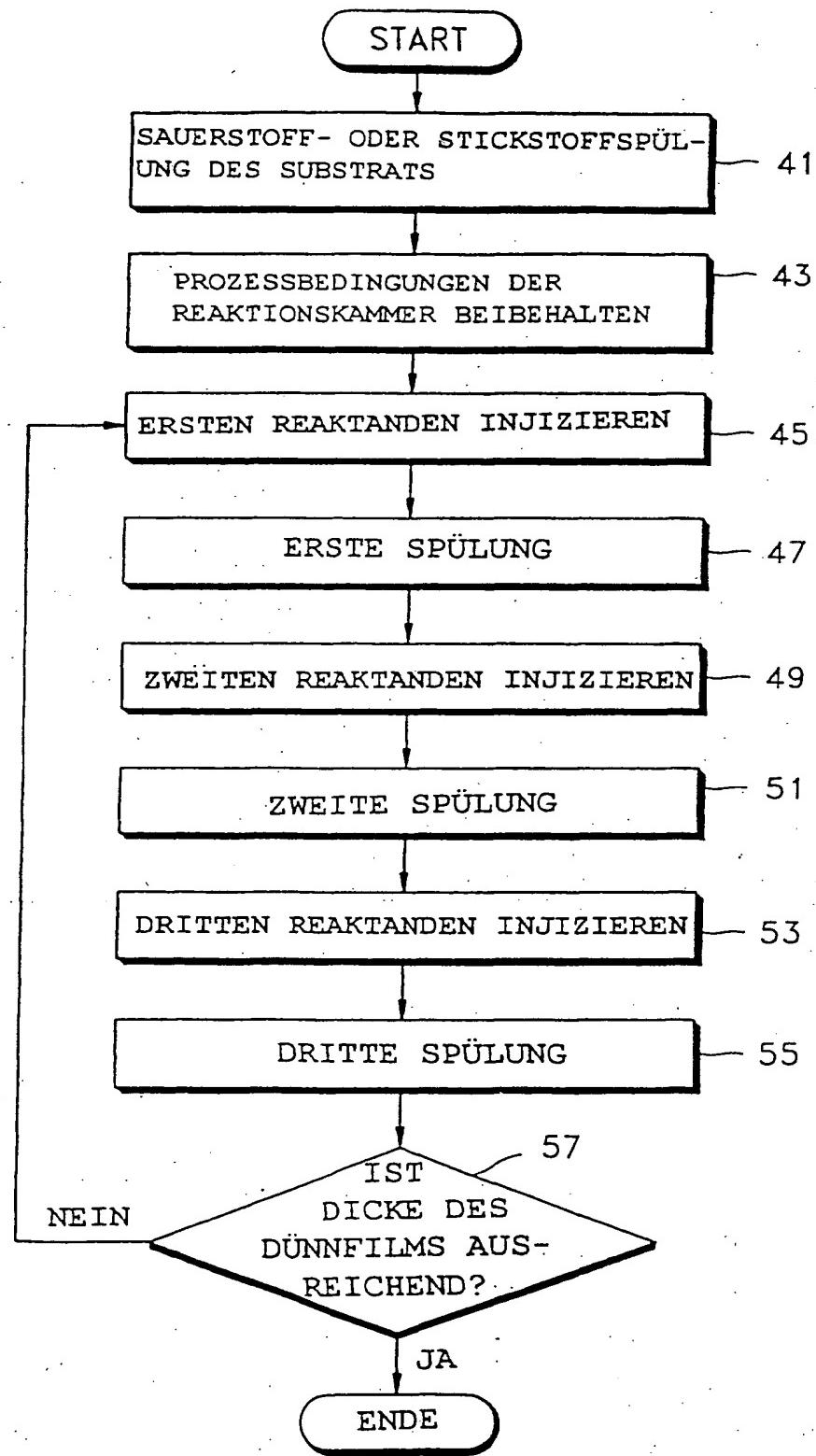


FIG. 27

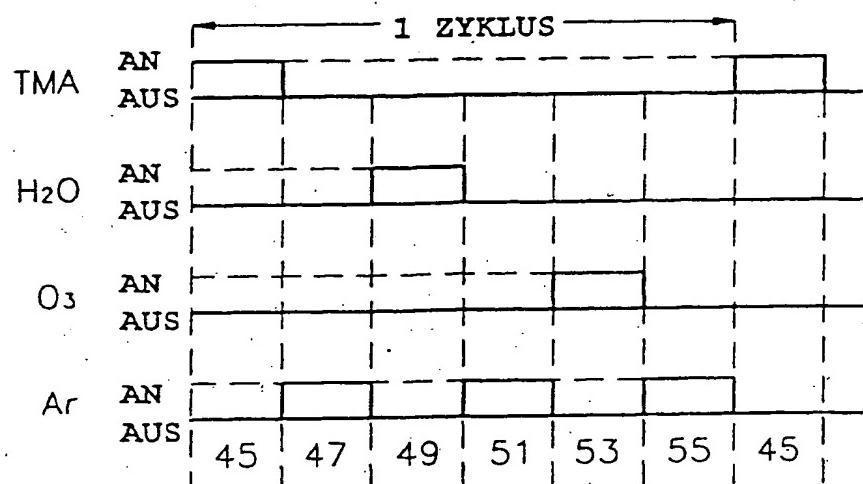


FIG. 28

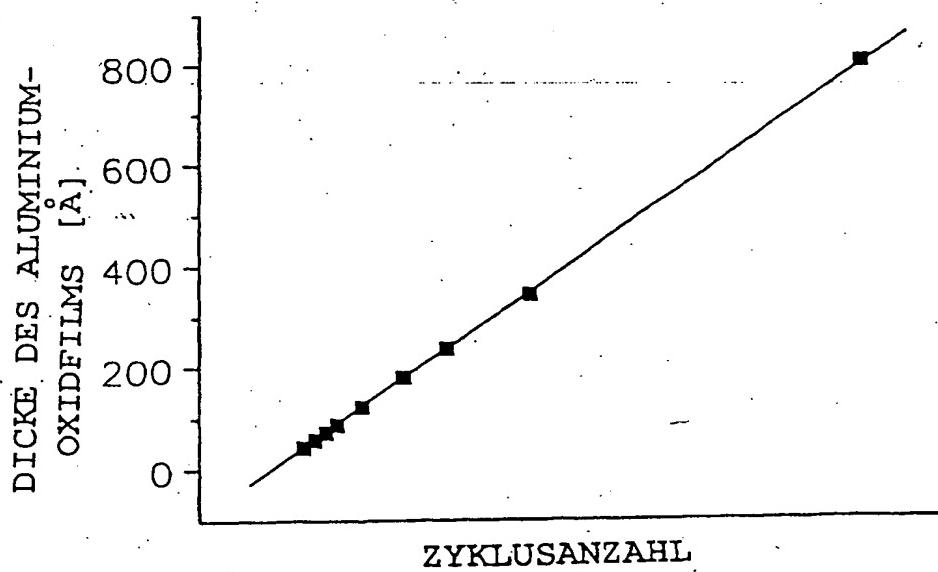


FIG. 29

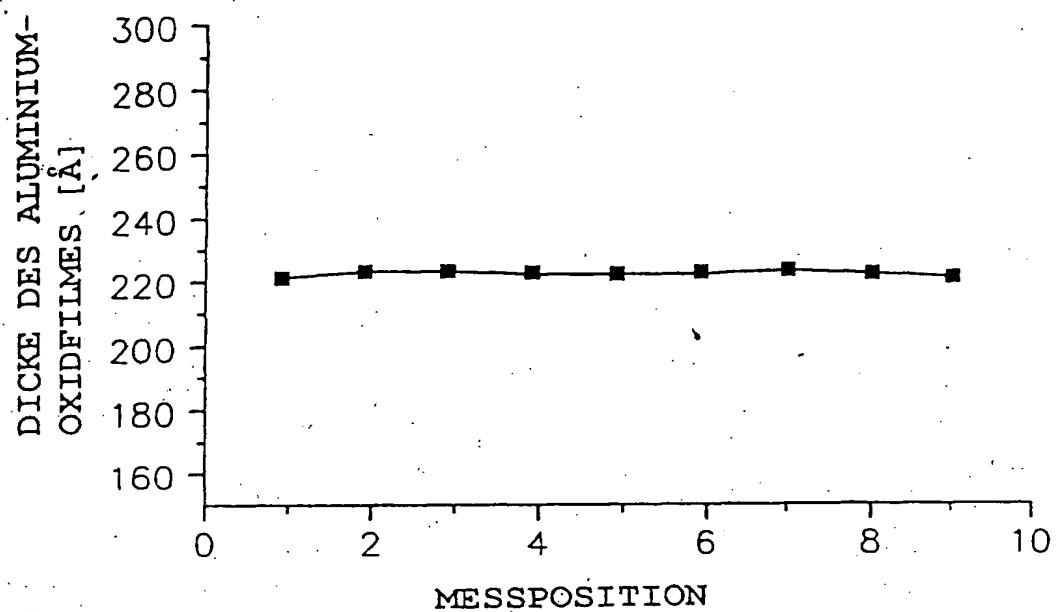


FIG. 30A

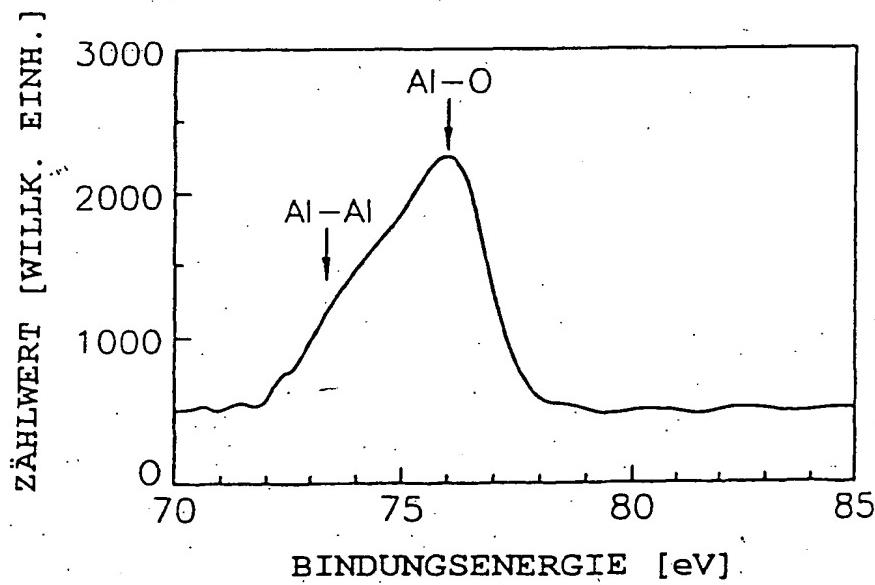


FIG. 30B

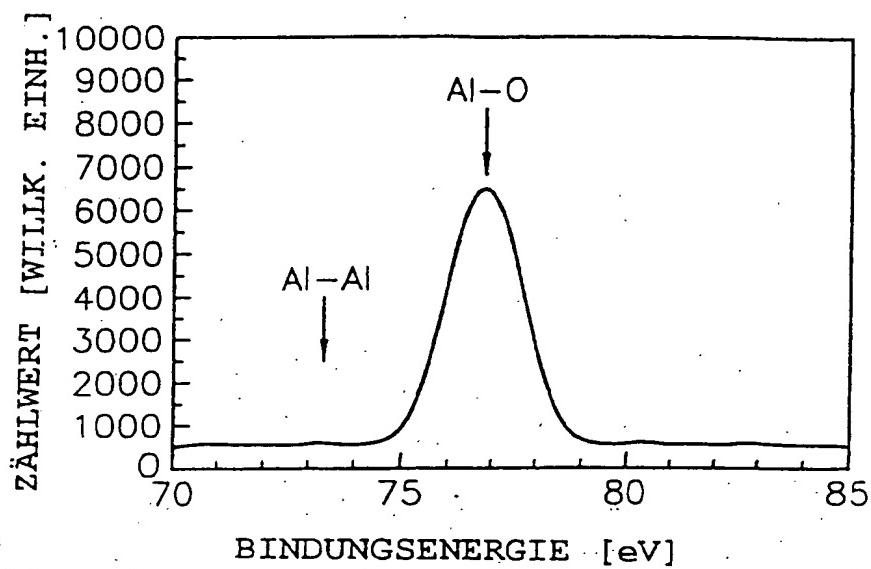


FIG. 31A

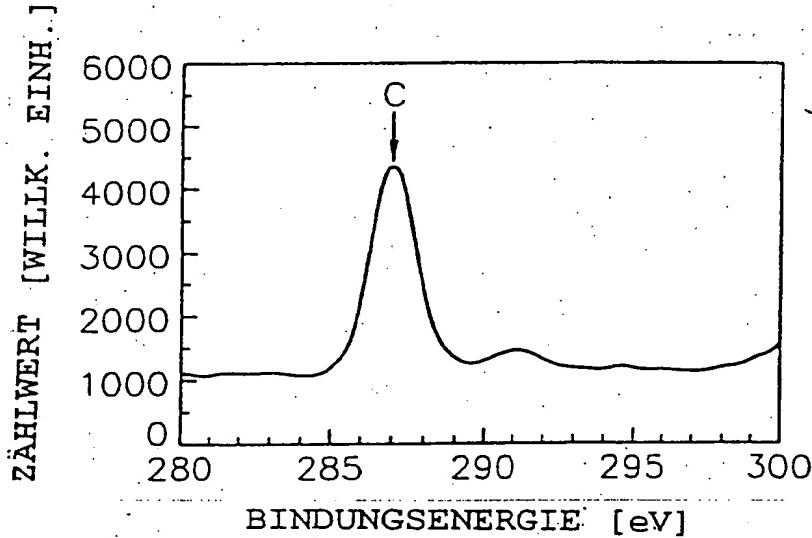


FIG. 31B

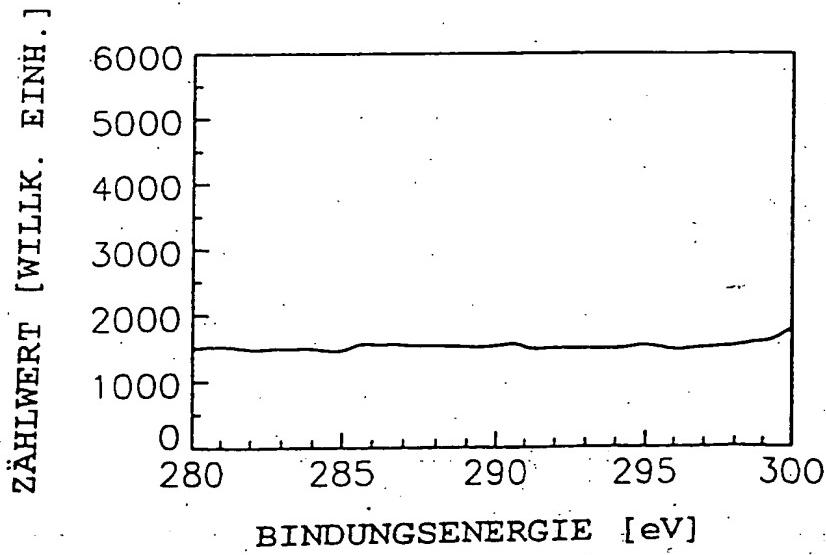


FIG. 32

